Tome 51 N° 9 Septembre 1954

Revue mensuelle

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (Ve)

Secrétaire pour la Suisse
E. BRINER
École de Chimie
GENÈVE

SOMMAIRE

Pages

IVe Réunion de Chimie Physique (1re partie)

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

Ecole nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1954

(Frais d'envoi compris)

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, No 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1954-1955

Président .... M. P. LAFFITTE
Vice-Président .... M. R. LUCAS
Secrétaire Général ..... M. G. EMSCHWILLER
Trésorier .... M. M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint ..... M. A. SAINT-MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. G. CHAMPETIER
J. GIVAUDON
J. GUASTALLA
R. LATARJET
G. VALENSI

Mlle Y. CAUCHOIS
MM. J. CATHALA
M. HAISSINSKY
Y. ROCARD
J. WYART

MM. G. ALLARD
J. CHEDIN
P. GIRARD
M. MAGAT
C. SADRON

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT, A. DOGNON.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, Ecole de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

RÉUNION DE 1955
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La cinquième réunion annuelle de la Société de Chimie Physique se tiendra à Paris du 31 mai au 3 juin 1955 ; elle sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

Actions chimiques des radiations ionisantes sur les liquides

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé, avant le 15 décembre 1954, et les textes des mémoires remis avant le 28 février 1955, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, Professeur G. EMSCHWILLER. Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5[e]).

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (V^{e})

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1953, environ 120 000 articles et mémoires, est scindée en trois parties

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

ABONNEMENT ANNUEL (y compris table générale des auteurs)

	France	Etranger
Première partie (MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE L'INGÉNIEUR, SCIENCES DE LA TERRE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Deuxième partie (SCIENCES BIOLOGIQUES, INDUSTRIES ALIMENTAIRES, AGRICULTURE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Troisième partie (PHILOSOPHIE) *trimestrielle*	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % *est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique* **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

Tirés à part

	France	Etranger
1re partie		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II. — ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1.125 fr.	1.375 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
2e partie		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — PHYTIATRIE ET PHYTOPHARMACIE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.
3e partie		
— SOCIOLOGIE	800 fr.	1.000 fr

N. B. *Les abonnés aux* **tirés à part** *de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la* **table générale des auteurs,** *aux conditions suivantes :*

	France	Etranger
1re partie	500 fr.	600 fr.
2e partie	500 fr.	600 fr.

NOTA. — *Une réduction de* 25 % *sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1954

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	[illegible] fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

4e RÉUNION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

des 8, 9, 10, 11 Juin 1954

STRUCTURE ET TEXTURE DES CATALYSEURS

(1ere Partie)

Méthodes d'étude et Catalyseurs métalliques

La Société de Chimie Physique a bénéficié, pour l'organisation de sa Réunion de 1954, de subventions de la Direction des Relations Culturelles du Ministère des Affaires Etrangères et des organismes suivants :

à titre de membres bienfaiteurs :

Union des Industries Chimiques.
Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais.
Institut du Pétrole.
Office National industriel de l'Azote.
Société Kodak-Pathé.
Société Solvay et Cie.

à titre de membres d'honneur :

Chambre Syndicale des Producteurs de Charbons Actifs.
Compagnie Française des Matières Colorantes.
Compagnie Péchiney.
Etablissements Kuhlmann.
Manufacture des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain. Chauny et Cirey.
Société d'Electrochimie d'Ugine.
Société des Pétroles Shell-Berre.

à titre de membres participants :

Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques.
Esso Standard.
Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam.
Les Piles Wonder.
Les Usines de Melle.
Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc.
Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture.

Nous leur renouvelons ici l'expression de nos sentiments de profonde gratitude.

***

INTRODUCTION

par M. PRETTRE

(Faculté des Sciences de Lyon, laboratoire de Chimie Industrielle)

Le thème fixé aux débats de cette réunion met l'accent sur l'un des deux groupes de partenaires de la catalyse de contact, les partenaires solides. A eux seuls, ceux-ci constituent du reste un domaine d'investigation d'une étendue et d'une diversité telle qu'il serait difficile d'en aborder, même sommairement, tous les aspects. Aussi a-t-il paru nécessaire de restreindre encore le sujet. En donnant pour titre général aux travaux de ces journées « Structure et texture des catalyseurs », la Société de Chimie Physique a jugé opportun que les questions débattues concernent essentiellement les aspects morphologiques des catalyseurs.

Ainsi délimité, ce débat vient à son heure. Ce n'est qu'à une époque encore récente que les recherches de catalyse hétérogène ont commencé à faire au solide actif la part qui lui revient. Il ne faut pas voir là négligence coupable de la part de leurs auteurs qui, pour œuvrer utilement dans cette direction, ont dû attendre de disposer de moyens et de conceptions efficaces. Tous les cinétistes consacrent maintenant une part importante de leurs travaux aux solides mis en œuvre à des fins de catalyse. Mais ces solides sont difficiles à connaître ; pour y parvenir, il faut recueillir à leur sujet beaucoup plus de données — et certaines sont encore rarement mesurables avec précision — qu'il n'en faut pour rendre compte des propriétés de tout autre solide minéral. Une difficulté particulière résulte de cette multiplicité, pour chaque catalyseur, des aspects à examiner, des propriétés à mesurer, des corrélations à établir entre tous les résultats. Et il ne faut perdre de vue, ni le nombre élevé des masses de contact, ni leur diversité. Si énergiquement que soient poussées les recherches sur les catalyseurs, si prometteurs que paraissent les premiers résultats, les faits acquis sont loin de former dès aujourd'hui un ensemble cohérent et sans lacune. Il est donc à craindre que, faute d'y veiller, la seule confrontation des résultats et interprétations exposés dans les jours qui viennent, aussi féconde qu'elle puisse être en facilitant des rapprochements heureux, ne permette cependant pas à nos objectifs communs de s'affirmer et de se préciser.

Parmi ces objectifs communs, une place importante mérite d'être faite à ceux d'entre eux qui, débordant largement le cadre de la catalyse de contact, intéressent nombre de physiciens, de chimistes, de minéralogistes et de métallurgistes qui, comme les spécialistes de catalyse de contact, mais sous un angle différent, étudient l'état solide. La catalyse doit beaucoup à ces disciplines voisines, mais il est au moins probable que la manière de voir qu'impose la catalyse, leur sera bientôt profitable. La chimie des réfractaires, par exemple, ne peut que tirer profit des recherches sur le frittage des catalyseurs. De même, nombre de procédés d'élaboration des masses de contact fournissent des solides non stoechiométriques aux propriétés trop remarquables pour n'intéresser que la cinétique hétérogène. Un champ d'investigation ne peut manquer d'être défriché d'autant plus rapidement que s'y consacrent plus de chercheurs et que les travaux sont guidés par des considérations et des objectifs plus différents. De là résulte la rapide cadence du progrès dans la connaissance du solide minéral. Mais cela ne va pas sans une fâcheuse contrepartie. Les faits s'accumulent, les méthodes de travail se multiplient, les représentations qui doivent être faites du solide, exigent sans cesse de nouvelles retouches. Les conceptions n'ont pas le temps d'acquérir une forme assez rigoureuse pour que tous les spécialistes de l'état solide parlent un langage commun mettant à l'abri de toute confusion.

De même, la diversification des méthodes d'investigation n'a pas toujours eu des conséquences aussi heureuses que l'on était en droit de l'espérer. Certaines techniques conçues pour tel type de solides ou pour l'étude de tel groupe de problèmes ont été appliquées telles quelles à des solides ou à des problèmes très différents. Une adaptation de chaque méthode au phénomène étudié est un souci constant en recherche. Une telle exigence devient très stricte quand l'objectif fixé impose — et c'est toujours le cas dans l'étude des catalyseurs — le recours simultané à de nombreuses méthodes. Il est alors nécessaire de procéder à une analyse critique des conditions d'emploi et des domaines de validité de chacune de ces méthodes afin de ne pas laisser dans l'ombre certains aspects du problème examiné. Il est donc sûrement opportun qu'au cours des échanges de vues qui vont avoir lieu, soit constamment présente la

double nécessité — devenue urgente — de préciser les conceptions sur le solide et de définir clairement les meilleures conditions d'emploi comme les limitations des méthodes d'étude de l'état solide.

Cette introduction se propose d'attirer l'attention sur les difficultés d'une description du solide catalytique qui soit assez précise pour mériter le nom de *morphologie*. Force est alors de procéder à un bref examen critique des méthodes d'investigation sur lesquelles reposent les bases d'une telle morphologie. Ce qui suit ne saurait jeter les bases d'une description correcte du solide, mais a pour seul but de proposer un point de départ à certaines des discussions que ne peuvent manquer de susciter des exposés sur la structure et la texture des catalyseurs.

MORPHOLOGIE DU SOLIDE

Il semble logique d'admettre qu'une description complète du solide catalytique doive préciser quatre aspects de ce solide :

— son *aspect externe* qui, faute d'avoir trouvé mieux, sera appelé dans ce qui suit *habitus* ;

— l'*homogénéité ou l'hétérogénéité de composition* de la matière enfermée dans cet habitus, c'est-à-dire la *texture* du solide ;

— la *nature et l'état d'organisation* des phases constituant le solide, ce qui définit sa *structure* ;

— les *propriétés interfaciales* qu'il ne faut négliger pour aucun solide, mais qui prennent toute leur importance en catalyse de contact.

1. Habitus.

Ce n'est qu'exceptionnellement qu'une masse de contact se présente sous forme quasi monolithique, disque d'argent fritté de l'oxydation du méthanol en formol, fil ou toile de platine de combustions catalytiques. Presque toujours la masse est constituée d'un nombre plus ou moins élevé de « grains » de taille très différente selon le cas. Il faut individualiser ces grains par des moyens mécaniques garantissant contre tout effet de fragmentation créant de nouvelles interfaces. Tri, tamisage, sédimentation, etc., permettent le plus souvent cette individualisation. L'observation visuelle — directe ou à l'aide d'appareils d'optique — d'un échantillonnage correct des grains fournit la description nécessaire.

D'après les descriptions publiées, il semble logique d'envisager deux groupes de grains : ceux d'*habitus régulier*, cristaux et comprimés ou autres grains de configuration régulière (billes, pastilles, microsphères) et ceux d'*habitus irrégulier*, fragments de formes très diverses et agglomérats.

2. Texture.

Une fois connu l'aspect externe des fragments d'un solide, il faut se préoccuper de ses aspects « internes » dont le premier est la texture. Bien qu'employé parfois dans un sens différent, il convient, dans le cas du solide, de réunir sous ce terme toutes les informations visant à préciser si le grain de solide présente ou non des discontinuités de composition et, dans le premier cas, la nature, la forme et les dimensions de ces discontinuités. De ce point de vue, les solides peuvent être classés en deux catégories : les *solides de texture exempte de discontinuités*, c'est-à-dire les cristaux et les verres, et les *solides dont la texture présente des discontinuités.*

La nature des discontinuités est assez diverse pour justifier une classification de l'organisation texturale qu'il est particulièrement nécessaire d'ébaucher puisque les catalyseurs solides possèdent, pour la plupart, cette organisation particulière.

Les discontinuités de composition résultent soit de la juxtaposition de plusieurs phases non miscibles, soit de l'existence de « lacunes » dans les grains de matière. D'où la division de cette catégorie de solides en deux groupes : les solides de *texture compacte* dont les alliages métalliques polyphasés constituent l'exemple type, mais qui englobent également les cristaux mosaïques, les solides présentant des dislocations, etc.., et les solides à *texture lacunaire* qui intéressent plus particulièrement la catalyse hétérogène.

Ce second groupe est lui-même très complexe. A son tour, la texture lacunaire peut être caractérisée par :

a) une organisation en *feuillets (solides feuilletés)* ;

b) un *état de division très développé* non décelable par nombre de procédés mécaniques d'individualisation des particules *(solides divisés)* ;

c) l'existence de cavités ou *pores* dans les particules *(solides poreux)*.

Les solides poreux constituent la grande majorité des solides minéraux doués d'activité catalytique. La texture poreuse a, de ce fait, été très attentivement étudiée durant ces dernières années et, à la lumière des résultats acquis, une nouvelle subdivision paraît indispensable. En effet, les solides poreux font preuve de propriétés assez différentes selon qu'ils s'écartent plus ou moins des solides très divisés. Non loin de ces derniers, doivent être rangés des solides en particules plus grandes, mais dotées souvent d'une surface spécifique plus importante que les solides divisés en raison d'une porosité limitée *(solides poreux corpusculaires)*. A l'opposé, se trouvent les solides très poreux dont certains gels mixtes de silice et alumine sont l'exemple type

et qui peuvent être grossièrement comparés à une éponge minéralisée aux parois rigides d'épaisseur très faible séparant des cavités de volume souvent plus important que celui de la matière qui les sépare. Aucune organisation cristalline n'a pu, jusqu'ici, être décelée dans ces solides et leur « structure amorphe » permettrait de les appeler *solides poreux vitreux*. Mais entre ces deux cas limites existent des solides poreux intermédiaires pour lesquels le grain est formé d'un agglomérat de fragments de matière n'adhérant les uns aux autres que par des surfaces ou des volumes assez faibles pour que l'ensemble soit assez aisément déformable. De tels solides peuvent être comparés à des éponges capables de supporter des déformations élastiques ou plastiques. Si l'on veut distinguer ce cas intermédiaire parmi les solides poreux, le mieux serait de lui donner un nom, par exemple celui de *solide poreux nodulaire*.

Il va sans dire que toute description du solide lacunaire doit être accompagnée d'une valeur précise de la surface spécifique. Pour le solide poreux doivent s'y ajouter le volume des pores et la courbe de distribution d'une dimension caractéristique de ces pores. De même pour le solide divisé, il importe de préciser la forme et la courbe de répartition d'au moins une dimension caractéristique des particules dont il est constitué.

3. Structure.

Le troisième aspect de la description morphologique du solide concerne la structure, c'est-à-dire la nature et l'état d'organisation des phases constituant le solide. Point n'est besoin d'insister sur la distinction entre solides monophasés et solides polyphasés. Ce qui exige une rigueur particulière, c'est la description précise de l'état d'organisation de chaque phase. Les phases solides les plus étudiées se rangent dans l'une ou l'autre des deux catégories : les *phases à structure homogène* et celles à *structure hétérogène*.

Les solides monophasés à structure homogène sont ou bien des *cristaux* dont l'unité de structure est la *maille*, ou bien des *solides amorphes* ou *verres*. Les solides de structure hétérogène sont ceux formés d'une phase de composition non stoechiométrique et il importe de préciser la nature des défauts se trouvant à l'origine de l'hétérogénéité : *lacunes*, *substitutions* ou *insertions*. Une symbolique précise, comme celle proposée par Weyl (1), est alors nécessaire.

Mais entre ces deux catégories nettement distinctes, il faut faire place à de nombreux états intermédiaires, beaucoup plus difficiles à définir en raison des caractères négatifs que mettent en lumière les études de structure. Cette troisième catégorie pourrait être désignée comme celle des *solides à structure mal organisée*. L'absence, l'affaiblissement ou de très faibles déplacements de certaines raies de diffraction X caractéristiques d'une structure homogène est un fait d'observation courante maintenant. Cela conduit parfois à adjoindre au nom d'une espèce minéralogique le préfixe « pseudo ». Défaut d'empilement selon l'un des axes cristallins, désordre des feuillets sont des interprétations fréquentes de ces anomalies. Mais il est pour le moins probable que tout paramètre favorisant la désorganisation puisse faire évoluer le solide jusqu'à la structure amorphe. Cela tendrait à faire ranger les solides mal organisés entre les cristaux et les verres de structure homogène, mais le manque d'efficacité des méthodes ne permet pas de conclure à l'homogénéité ou à l'hétérogénéité de structure et il est donc plus prudent qu'une classification ne préjuge pas d'un caractère impossible ou très difficile à déceler.

4. Propriétés d'interface.

Toute phase solide fait preuve à son interface de propriétés différentes de celles propres à la phase elle-même. Le phénomène a pour origine les difficultés qu'éprouvent les individualités superficielles à satisfaire aux exigences de coordination. Les effets de polarisation interviennent pour atténuer ce déséquilibre mais, par là même, accentuent la différentiation à faire entre les éléments internes constituant le solide tridimensionnel et les éléments formant son interface. Les indications recueillies sur l'interface par les études morphologiques concernant la texture ne sont donc qu'une fraction des nombreux éléments nécessaires à une description précise des caractères de cette interface.

Indications du reste précieuses car une texture très lacunaire — solide très divisé ou solide à grande porosité — ne peut manquer d'influer sur l'intensité des propriétés d'interface. Le fait que certains cas de non-stoechiométrie — l'oxyde de nickel noir par exemple — ne s'observent que lorsque le solide a une grande surface spécifique, impose d'envisager l'hypothèse suivante : ne s'agit-il pas alors d'une propriété superficielle propre au solide à grande surface ? Les très beaux travaux de l'Ecole de Bristol, dont les plus récents résultats sont présentés ci-après, tendent à appuyer cette hypothèse en soulignant l'aisance des variations de composition chimique de l'interface d'oxydes catalytiques.

De telles observations ont conduit à étudier les propriétés physiques remarquables liées à l'existence de défauts de structure tels que ceux créés ou modifiés par des procédés d'élaboration ou des

conditions d'emploi dans les catalyseurs. La semi-conductibilité en particulier s'est révélée un guide précieux non seulement pour l'étude morphologique de nombreux catalyseurs, mais tout autant pour l'étude et l'interprétation de propriétés d'interface. Cependant, comme il n'y a pas de séparation nette entre isolants et semi-conducteurs, la question se pose, pour chaque masse de contact, de savoir si son intervention met ou non en œuvre des processus modifiant sa conductivité superficielle. Sur ce problème, les travaux de Dowden et Alsop exposés plus loin apportent des informations précieuses. Peut-être se pose-t-il une seconde question. Il n'est pas impossible qu'une même masse de contact possède à la fois des propriétés de semi-conducteur et les propriétés acides invoquées à juste titre pour rendre compte de l'activité des gels de silice et alumine. Vis-à-vis de bases fortes, de telles masses agiraient en tant qu'acide, même si leur acidité est faible. Par contre, à l'égard de bases faibles, il se pourrait que la semi-conductivité, fut-elle limitée, d'une masse d'acidité faible, soit à prendre en considération.

Adsorptions chimiques, empoisonnements, cinétique de réactions catalysées sont également des voies d'accès à une morphologie plus complète de l'interface. Grâce à H. S. Taylor [2], elles furent durant quelques vingt ans les seules méthodes d'investigation. Mais c'est sans doute maintenant que les connaissances du solide sont beaucoup plus complètes, qu'elles sont à même de porter leur fruit. Le mémoire de Schwab et Marianne Waldschmidt va en apporter une claire démonstration.

* * *

Malgré les progrès considérables faits au cours de ces dernières années dans la morphologie du solide catalytique, bien des points demeurent encore obscurs, bien des données restent imprécises. Ainsi, il n'est généralement pas possible de mesurer, indépendamment du système catalysé ou chimiquement adsorbé, les grandeurs énergétiques seules susceptibles de définir quantitativement les centres actifs ou les plages actives responsables d'une action d'interface. Il n'est qu'une exception heureusement importante, les masses de contact acides du cracking des hydrocarbures. Le dosage des groupes acides superficiels — acides protoniques [3] comme acides de Lewis [4] — est maintenant chose usuelle. La mesure de la force de ces divers acides ne doit présenter d'autre difficulté que le recours à des dispositifs particulièrement sensibles. Mais il faudrait disposer de méthodes comparables pour d'autres types de groupes superficiels actifs en catalyse de contact.

Il a déjà été signalé depuis assez longtemps [5] que les énergies de formation de certains solides minéraux paraissent dépendre de leur texture. Si le fait se confirmait, il mériterait d'attirer l'attention des spécialistes de l'étude des catalyseurs. Mais il est dès maintenant quelques indications qui militent en faveur de l'hypothèse que certains solides catalytiques eux-mêmes, et non leur seule interface, pourraient avoir des caractéristiques énergétiques numériquement différentes de celles déduites de la nature et des concentrations des phases cristallines présentes. La plus suggestive de ces indications est celle concernant l'exothermicité de l'évolution chimique (déshydratation), texturale et structurale d'une alumine partiellement déshydratée et douée d'une assez grande activité superficielle [6, 7].

L'étude thermodynamique et même la simple étude thermochimique du solide actif demeurent encore à entreprendre. Tant que les bases n'en auront pas été posées, la morphologie de ces solides ne pourra pas être reliée quantitativement aux processus qui se produisent à leur interface.

MÉTHODES D'ACCÈS A LA MORPHOLOGIE DU SOLIDE

En tout domaine, les connaissances valent ce que valent les méthodes d'investigation. La valeur de celles-ci dépend de trois groupes de facteurs : la précision des appareillages, la validité des hypothèses permettant l'interprétation des résultats, le choix correct des conditions d'emploi de chaque technique, choix guidé par le double souci de ne laisser dans l'ombre aucun phénomène et d'adapter les méthodes aux problèmes examinés. Il est bien rare aujourd'hui d'avoir légitimement à se plaindre de la précision, mais cette précision même offre une sécurité souvent illusoire si les autres facteurs interviennent à contre-sens.

Le premier travail de quiconque veut établir la morphologie d'un solide actif doit être d'établir un plan d'investigation qui, compte tenu de l'objectif essentiel, ne néglige pour autant aucune des nombreuses évolutions de composition, de texture, de structure et de propriétés interfaciales que doit subir presque tout solide pour acquérir l'activité désirée. Trop souvent, ces évolutions ne sont que sommairement examinées et l'étude est concentrée sur le solide final pour l'unique raison que seul il a droit au nom de catalyseur. A eux seuls, les nombreux cas d'épitaxie signalés au cours d'évolutions chimiques de solides suffisent à condamner une telle indifférence. Certaines propriétés d'interface, certaines anomalies de composition (non-stoechiométrie

de NiO par exemple) apparaissent bien avant le terme des évolutions fournissant le solide final. Les négliger risque de conduire à une interprétation incomplète, voire erronée. Ainsi, on a cru pouvoir mesurer la fraction métallique d'une surface d'un solide formé d'une phase métal et d'au moins une phase oxyde par l'adsorption chimique de l'oxyde de carbone à — 195° [8]. Or, il est maintenant établi [9, 10] que des oxydes minéraux donnent lieu au même phénomène. Il a suffi pour cela d'étendre les mesures au solide non encore réduit.

Il est connu de tous que l'activité d'un métal réduit dépend des conditions de réduction. La cinétique hétérogène enseigne que, parmi ces conditions, l'une des principales est l'état morphologique de l'oxyde qu'il faut donc étudier. Mais à son tour, cet état est sous la dépendance directe des conditions d'élaboration de l'oxyde comme de la nature et de la morphologie du composé employé à le préparer. De proche en proche, l'étude doit ainsi s'étendre jusqu'à la première des multiples opérations — généralement une précipitation — et au premier des solides — le précipité — dont l'enchaînement conduit au catalyseur. Cette nécessité a pour conséquence parallèle d'intégrer plus complètement les travaux sur les catalyseurs dans l'ensemble de l'effort scientifique actuel sur le solide minéral. Et certains résultats d'une étude ainsi élargie, quel que soit leur intérêt pour la catalyse, ont ailleurs aussi une importance qui échappe rarement à l'attention de certains techniciens du solide.

Chacune des nombreuses méthodes d'examen du solide peut être l'objet d'une même critique. Elle ne fournit que des indications très partielles sur la morphologie. Etant donné le nombre élevé des renseignements nécessaires, il faut donc recourir à de nombreuses méthodes. Ce sont sans doute toujours les méthodes chimiques qui apportent le plus grand nombre de renseignements, mais ceux-ci ne sont pleinement valables que si ces méthodes sont correctement mises en œuvre, c'est-à-dire de manière à fournir toujours le *bilan* complet du système étudié. Les méthodes physiques constituent le complément indispensable des analyses chimiques. Mais nombre d'entre elles souffrent de graves limitations dans leurs conditions d'emploi, dans la nature de l'hypothèse formulée en vue d'interpréter les résultats qu'elles fournissent et dans le caractère fragmentaire de l'information recueillie. Pour remédier dans toute la mesure possible aux incertitudes résultant de ces limitations, il n'est qu'une solution : l'emploi simultané de plusieurs méthodes, même pour n'aboutir par des voies différentes qu'à une seule information.

Mais il ne suffit pas de recourir à de nombreuses méthodes, il faut également adapter le mieux possible chaque méthode à chaque problème examiné et mettre en œuvre toutes les méthodes, chaque fois qu'il se peut, selon le même protocole. Pour la plupart, les méthodes physiques d'étude du solide ont pénétré dans le laboratoire de chimie après avoir été conçues et perfectionnées en métallurgie, en minéralogie, en physique. Chacune de ces disciplines a fait évoluer la méthode et son mode d'emploi en fonction des problèmes étudiés et ceux-ci diffèrent souvent du tout au tout de ceux que posent les catalyseurs. Un important effort d'adaptation est donc presque toujours indispensable.

Ce n'est malheureusement pas toujours possible. Ainsi, l'analyse thermique différentielle exige une vitesse d'échauffement incompatible avec la lenteur des évolutions chimiques et des réorganisations structurales et texturales dans le solide minéral (non métallique) aux températures relativement modérées. A ces évolutions lentes, le protocole de chauffage substitue des transformations bien plus rapides, mais ayant lieu à température nettement plus élevée. On s'écarte alors souvent beaucoup des conditions d'élaboration de masses de contact et aboutit à des solides bien moins actifs. Les renseignements fournis risquent de n'avoir pas tout l'intérêt souhaitable. Il faudrait pouvoir enregistrer les phénomènes thermiques se produisant au cours de traitements moins brutaux, ce qui exige une modification profonde du principe même de la méthode. Au cours des débats qui vont avoir lieu, seront exposées des tentatives en cours dans ce sens. L'analyse enthalpique différentielle [11] paraît dès maintenant compatible avec des lois de chauffe bien moins éloignées des techniques de traitement des solides minéraux.

D'autres méthodes, par contre, sont très aisément adaptables et conduisent à des résultats plus complets et plus intéressants au prix d'un simple examen critique du problème étudié. Tel est le cas de la thermogravimétrie. Trop souvent employée pour le solide minéral en montée linéaire de température (2 à 4°/min.), elle minimise alors, comme l'analyse thermique différentielle, mais à un moindre degré puisque le chauffage est plus lent, les effets observables à température modérée. La figure 1 donne quelques exemples de courbes enregistrées ainsi pour divers hydrates d'alumine. Au contraire, réalisée par paliers successifs de température peu distants les uns des autres et poursuivis jusqu'à poids constant, la même méthode met en évidence des phénomènes inobservés ou difficilement décelables dans le mode d'emploi usuel. C'est ce que montrent les courbes de la figure 2 enregistrées pour les mêmes solides que précédemment, mais en thermogravimétrie à vitesse « infiniment lente » de montée de température

et sous vide. Dans une telle étude, l'emploi du vide n'est pas indispensable. Sous la pression atmosphérique, les courbes de la figure 2 gardent la même allure et sont seulement déplacées de quelques 50° dans l'échelle des températures. Toutefois, les évolutions sont alors beaucoup plus lentes et pour atteindre le poids constant dans certains chauffages isothermes, il faut quelques dix jours contre 50 heures sous vide [12]. Une telle différence met en lumière le rôle perturbateur que les phénomènes de diffusion risquent d'exercer dans la cinétique des évolutions du solide. Pour toute étude cinétique du solide impliquant la formation d'une phase gazeuse, l'emploi du vide ou d'une pression très réduite est strictement indispensable [13, 14]. Ce mode opératoire est en même temps le plus fécond puisqu'il permet, par des variations très limitées de faibles pressions, de mettre en lumière l'influence de paramètres cinétiques.

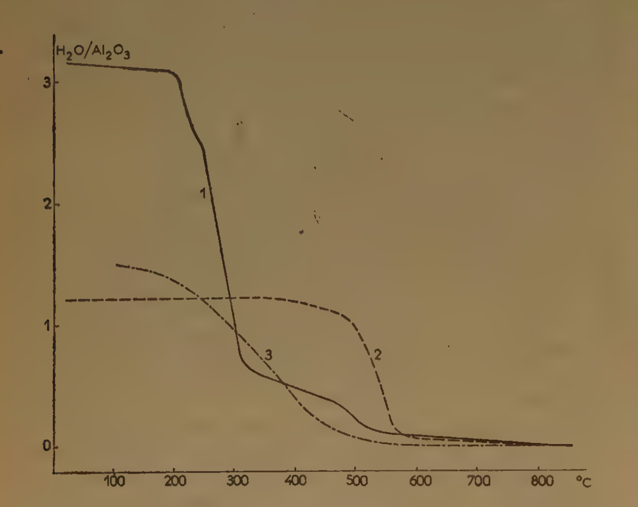


Fig. 1. — Dissociation thermique d'hydrates d'alumine en montée linéaire de température (2,5°/min). — *Courbe* 1 : bayérite. *Courbe* 2 : boehmite. *Courbe* 3 : gel de boehmite.

Une dernière cause d'imprécision ou même d'erreur, et non la moindre, peut résulter de la non-validité de la méthode au cas examiné. Ainsi, les surfaces des solides divisés ou poreux sont le plus souvent mesurées avec précision par l'une des trois méthodes suivantes : diffusion centrale des rayons X, observation microscopique, adsorption. La seconde méthode est évidemment en échec pour les solides poreux. Mais les deux autres fournissent aussi des indications qui peuvent être incomplètes ou même erronées. En vertu du théorème de Babinet, la diffusion centrale des rayons X ne permet pas de savoir si la caractéristique mesurée concerne une particule solide ou une cavité. Pour trancher ce point, il faut recourir soit à l'isotherme d'adsorption [15], soit à l'altération de la caractéristique de diffusion qu'entraîne l'adsorption de vapeurs telles que celles de l'iode [16]. La méthode la moins fréquemment sujette à caution, celle d'adsorption d'azote à — 195° due à Brunauer, Emmett et Teller [17], peut conduire, elle aussi, à des indications de trop faible valeur dans certains cas. Il convient de n'accueillir qu'avec prudence les résultats qu'elle fournit pour les solides auxquels elle conduit à attribuer une surface spécifique de quelques mètres carrés ou même 10 à 20 m²/g. Cette surface peut être une caractéristique valable du solide examiné, mais elle peut tout aussi bien être due en grande partie à un nombre limité de pores très étroits sans intérêt pour une action d'interface ou à une fine poussière déposée à la surface des grains (cas assez fréquent pour les solides broyés), poussière susceptible d'être éliminée au cours de l'emploi du solide. **La méthode d'adsorption est dans les deux cas en désaccord net avec l'observation microscopique et la diffusion centrale. Il est alors indispensable de définir l'expérimentation permettant de décider de la surface à prendre en considération dans la morphologie du solide actif.**

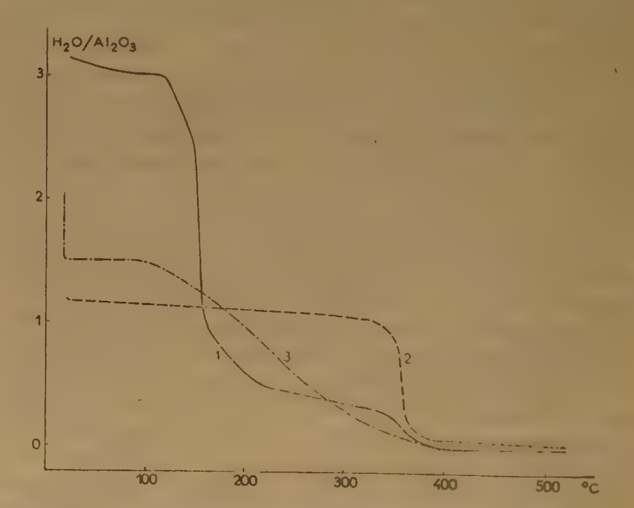


Fig. 2. — Dissociation thermique des mêmes hydrates d'alumine à vitesse infiniment lente de montée de température ($p = 10^{-3}$mm).

L'analyse critique des méthodes et des résultats est une des préoccupations constantes du chercheur. Les réunions de travail comme celle qui débute par cette introduction, permettent à une telle analyse de prendre toute son ampleur et de porter tous ses fruits. Il est donc souhaitable qu'à la confrontation des résultats qui vont être exposés, s'associe une confrontation des méthodes, de leurs conditions d'emploi, de leurs limites de validité.

Ce faisant, on peut espérer que se précisera la description des solides étudiés. A la morphologie du solide esquissée ici, encore incertaine et mal adaptée, les échanges de vue qui vont avoir lieu ne peuvent manquer de substituer des notions plus précises et plus claires. Les solides minéraux se révèlent chaque jour plus divers et plus complexes, par là même plus prometteurs de résultats nouveaux. Parmi eux, les solides doués d'activité catalytique sont souvent les moins simples, et ils exigent presque toujours l'étude la plus détaillée. Les spécialistes du catalyseur se trouvent donc chargés des travaux les plus ardus sur le solide minéral, il leur faut être à la hauteur de cette tâche.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. A. Weyl. — *A new approach to surface chemistry and to heterogeneous catalysis*. 1 vol., State College, Pa., 1951.

(2) H. S. Taylor. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. **53**, p. 578 ; *Disc. Far. Soc.*, 1950, t. **8**, p. 9.

(3) K. A. Maehl. — *Ind. Eng. Chem.*, *An. Ed.*, 1940, t. **12**, p. 24.

(4) Y. Trambouze, L. de Mourgues et M. Perrin. — *C. R.*, 1952, t. **234**, p. 1770.

(5) R. Fricke et J. Lüke. — *Zts. Elektroch.*, 1935, t. **41**, p. 174,

(6) Tran-Huu-Thé et M. Prettre. — *C. R.*, 1952, t. **234**. p. 1366.

(7) J. Charrier et D. Papée. — *C. R.*, 1953, t. **237**, p. 897.

(8) P. H. Emmett et S. Brunauer. — *J. Am. Chem. Soc.* 1937, t. **59**, p. 310 et 1553.

(9) S. Teichner. — *Thèse*, Lyon, 1950.

(10) A. Merlin. — Résultat non publié.

(11) C. Eyraud. — *C. R.*, 1954, t. **238**, p. 1511.

(12) L. Blanchin. — *Thèse*, Lyon, 1952.

(13) S. J. Gregg et R. I. Razouk. — *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 36.

(14) C. Eyraud, R. Goton et M. Prettre. — *C. R.*, 1954, t. 238 p. 1028.

(15) B. Imelik, S. Teichner et Y. Carteret. — *J. Chim. Phys.*, 1951, t. **48**, p. 438.

(16) B. Imelik et Y. Carteret. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, (V), t. **18**, p. 864.

(17) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, t. **60**, p. 309.

DISCUSSION

M. Schwab. — Je voudrais discuter seulement quelques questions de nomenclature. M. Prettre a proposé le terme *habitus*, alors que ce mot est déjà utilisé par les cristallographes, dans le sens de développement des faces extérieures d'un cristal. Il faut peut-être suggérer quelque chose comme *forme des particules*. De même, le terme *texture* est employé par les métallurgistes pour exprimer l'orientation des cristallites. Ce que M. Prettre appelle *texture* devrait peut-être être désigné par *structure des phases*. Mes propositions ne sont probablement pas meilleures, mais en tout cas, il faut penser à ces questions.

M. Imelik. — Je crois qu'il convient de maintenir tout de même les termes *habitus* et *texture*. *Habitus*, un mot latin, signifie précisément l'aspect extérieur et peut évidemment, comme c'est le cas, être employé pour tout aspect extérieur, indifféremment de la matière considérée. On parle par exemple d'*habitus* d'une plante, d'un cristal, etc... Il en est de même pour la *texture*. Cette notion, proposée par M. M. Mathieu, a précisément pour but d'éviter la confusion, entraînée par l'emploi de termes comme *structure secondaire* par exemple. Je crois qu'il n'est point gênant de trouver le même terme employé par les métallurgistes, à condition évidemment que le contenu soit le même, ce qui est le cas ici. D'ailleurs, il est possible d'englober la texture des alliages, par exemple dans la classification générale proposée par le Professeur Prettre, en les désignant comme des phases solides à texture discontinue et compacte, exprimant ainsi la discontinuité de la phase ou des phases, qui ne sont toutefois pas lacunaires.

D'une manière générale, l'emploi de mêmes termes pour les mêmes organisations architecturales d'une discipline de la science à l'autre n'est point un inconvénient, au contraire, il facilite la compréhension mutuelle des chercheurs, surtout de ceux qui travaillent aux limites de chacune d'elles.

M. Schwab. — Je pensais à un exemple concret. Nous avons eu entre les mains deux espèces de catalyseur d'oxyde de zinc. Tous les deux présentaient les *habitus* catalytiques de grains, cependant l'un d'eux avait un *habitus* cristallographique d'aiguilles, l'autre de plaques. Cela veut dire que les grains étaient constitués d'aiguilles dans un cas, de plaquettes dans l'autre.

M. Imelik. — Je crois que l'exemple donné par le Professeur Schwab peut s'expliquer comme suit en adoptant la nomenclature proposée. Les grains, éléments ou unités d'habitus, définissent celui-ci ; ils sont constitués soit d'aiguilles, soit de plaquettes, formes morphologiques plus petites à l'échelle dimensionnelle, faisant donc partie de la texture. Il faut toutefois convenir que toute classification est, par définition, arbitraire et entraîne des difficultés dans certains cas.

M. Benard. — M. Prettre a dit dans son exposé que les transformations dans l'état métallique sont rapides, contrairement aux transformations dans les solides utilisés comme catalyseurs. Beaucoup de transformations dans l'état métallique sont, hélas, elles aussi trop lentes au gré de l'expérimentateur et je pense qu'à cet égard la méthode d'analyse thermique à température échelonnée est susceptible de compléter utilement la méthode classique, dans des domaines très variés.

ADAPTATION DES MÉTHODES DE DIFFRACTION A L'ÉTUDE DE L'ORGANISATION DES CORPS DIVISÉS

par J. MÉRING et Mme J. LONGUET-ESCARD
(Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat)

SOMMAIRE

L'étude d'un catalyseur exige la connaissance aussi complète que possible de l'architecture, à la fois du catalyseur et de toutes les phases intermédiaires de sa préparation. C'est ainsi que les recherches sur le nickel catalytique impliquent une étude parallèle sur l'évolution du gel de $Ni(OH)^2$, intervenant dans sa préparation. La diffraction des rayons X peut constituer un moyen très efficace de recherches (à côté de la microscopie électronique et de la diffraction des électrons), à condition que, dans l'emploi de cette méthode, on ne se limite pas aux procédés classiques élaborés pour l'étude des systèmes bien cristallisés. Dans ceux-ci, un motif cristallin (dont la structure est à déterminer) est supposé se répéter indéfiniment dans le réseau triplement périodique du cristal parfait. Dans le cas des catalyseurs, la structure du motif est généralement connue, alors que la périodicité du réseau ne peut plus être affirmée : le problème est alors de donner une représentation statistique, aussi complète que possible, des translations définissant la répartition spatiale du motif. La fonction recherchée inclut à la fois des paramètres tels que la répartition des dimensions des cristallites, et les défauts de périodicité. Cette fonction peut être, en principe, déduite directement des résultats de la photométrie précise de l'ensemble du diagramme de diffraction à condition d'employer un appareil de grande résolution. En pratique, dans le cas des systèmes désorientés, les résultats d'analyse directe doivent être complétés par l'introduction de quelques hypothèses sur l'organisation du solide. Il est alors indispensable de vérifier la validité des hypothèses en confrontant les diagrammes d'intensités calculées sur leurs bases aux données des mesures expérimentales.

Le succès d'une recherche sur la catalyse hétérogène exige une définition aussi précise que possible de la masse solide du catalyseur. Cette règle doit s'appliquer d'ailleurs à toutes les réactions hétérogènes, y compris celles de la croissance cristalline. Les méthodes physico-chimiques modernes, comme celles de l'adsorption physique et de l'adsorption chimique, sont particulièrement efficaces comme moyen de description des masses de contact. On peut s'étonner que l'application de l'instrument déjà ancien de la diffraction des rayons X n'ait pas reçu de développement comparable. Les diagrammes de rayons X rendent de grands services dans l'identification des phases solides présentes, mais l'exploitation quantitative des données de la diffraction se limite généralement au procédé semi-empirique de détermination de la « grosseur de particules », d'après la largeur d'une raie : procédé d'autant plus douteux que l'élargissement d'une raie peut être déterminé par d'autres causes que la faible dimension des cristallites. Cet état de choses provient sans doute de ce que la majorité des cristallographes est assez peu attirée par les problèmes de chimie physique ; pourtant, les progrès récents des techniques de mesure et d'interprétation rendent possible l'extension de ces méthodes au domaine qui nous préoccupe. D'autre part, un champ nouveau d'application est ouvert à la diffraction des électrons par les progrès accomplis dans le domaine de l'optique électronique géométrique (1).

Dans la présente communication, nous allons tenter d'exposer les bases optiques de l'utilisation des méthodes de diffraction, dans l'analyse des paramètres d'organisation des corps mal cristallisés et des corps divisés. Nous aurons ainsi montré les possibilités de cette méthode et ses limites ; ces bases optiques dictent également des impératifs techniques d'emploi.

Problème de l'organisation.

Dans un cristal idéal (cristal conventionnel), un *motif* structural, formé par un groupe d'atomes (unité de structure), est supposé se répéter indéfiniment par le jeu des translations répétées du réseau triplement périodique. La tâche habituelle du cristallographe consiste à déterminer avec précision la structure de ce motif. Notre tâche sera complémentaire de celle-ci : dans la plupart des corps doués d'une grande surface spécifique la structure du motif, généralement très simple, est connue d'avance, ayant été déterminée sur des formes bien cristallisées de la même substance. Par contre, la répétition indéfinie et triplement périodique de ce motif ne peut plus être affirmée. Il nous faudra alors donner une représentation statistique, aussi complète que

possible, de l'ensemble des translations qui répètent le même motif dans l'espace ; nous appellerons le problème ainsi posé problème de l'*organisation*. Cette définition, énoncée en termes de translations, n'est d'ailleurs pas assez générale : une organisation doit se décrire à l'aide de translations, combinées avec des rotations et des opérations de symétrie. Sous cette forme générale, le problème est toujours abordable, mais c'est afin de ne pas surcharger l'exposé, et de dégager l'essentiel de la méthode, que nous nous limitons au cas d'une organisation pouvant être décrite à l'aide d'un ensemble de translations. Cette définition simplifiée est applicable à la plupart des structures simples.

Fonction « densité de translations » $g(\vec{\rho})$.

Soit $\vec{\rho}$ un vecteur issu du point choisi comme origine d'un motif structural unitaire ; la probabilité de trouver l'origine d'un deuxième motif située sur l'extrémité de ce vecteur, est, dans un cristal idéal, ou bien nulle si $\vec{\rho}$ est quelconque, ou bien égale à l'unité si $\vec{\rho}$ est la somme géométrique :

$$\vec{\rho} = \vec{\rho}_m = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}$$

où $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ sont les trois translations de la maille élémentaire du cristal, et m_1, m_2, m_3 des nombres entiers. Dans un cristal parfait mais de dimensions limitées, cette probabilité est encore nulle pour $\vec{\rho}$ quelconque, mais *inférieure à l'unité* pour $\vec{\rho} = \vec{\rho}_m$; elle *décroît* pour les valeurs croissantes de $\vec{\rho}_m$. Le mode de décroissance de cette probabilité donne une description statistique de la forme et des dimensions du cristal. Dans un cristal réel, donc imparfait, les translations entre les motifs fluctuent autour des valeurs discrètes des translations du réseau, et les probabilités deviennent continues.

Nous introduirons la fonction « densité de translation » $g(\vec{\rho})$ telle que la probabilité de trouver l'origine d'un motif dans le volume élémentaire dv, placé à l'extrémité du vecteur translation $\vec{\rho}$, issu de l'origine d'un motif quelconque, soit donnée par le produit $g(\vec{\rho}).dv$. La fonction $g(\vec{\rho})$ est analogue à la fonction de densité de distances interatomiques, introduite par ZERNICKE et PRINS [2], pour donner la description statistique de la structure d'un liquide ; dans notre cas, la variable distance est vectorielle.

La fonction $g(\vec{\rho})$ donne la description de l'organisation. Dans un cristal imparfait, mais dépourvu de « défauts » constitués par des translations anormales, $g(\vec{\rho})$ se compose d'une série de maxima plus ou moins diffus, de contenus variables, centrés sur les nœuds du réseau de translation du cristal idéal ; il est donc commode de représenter $g(\vec{\rho})$ dans le quadrillage constitué par ce réseau. La figure 1 donne, sous une forme unidimensionnelle *très schématique*, les types de $g(\vec{\rho})$ correspondant aux différents modes de transition du cristal idéal au cristal réel, chaque mode étant considéré séparément.

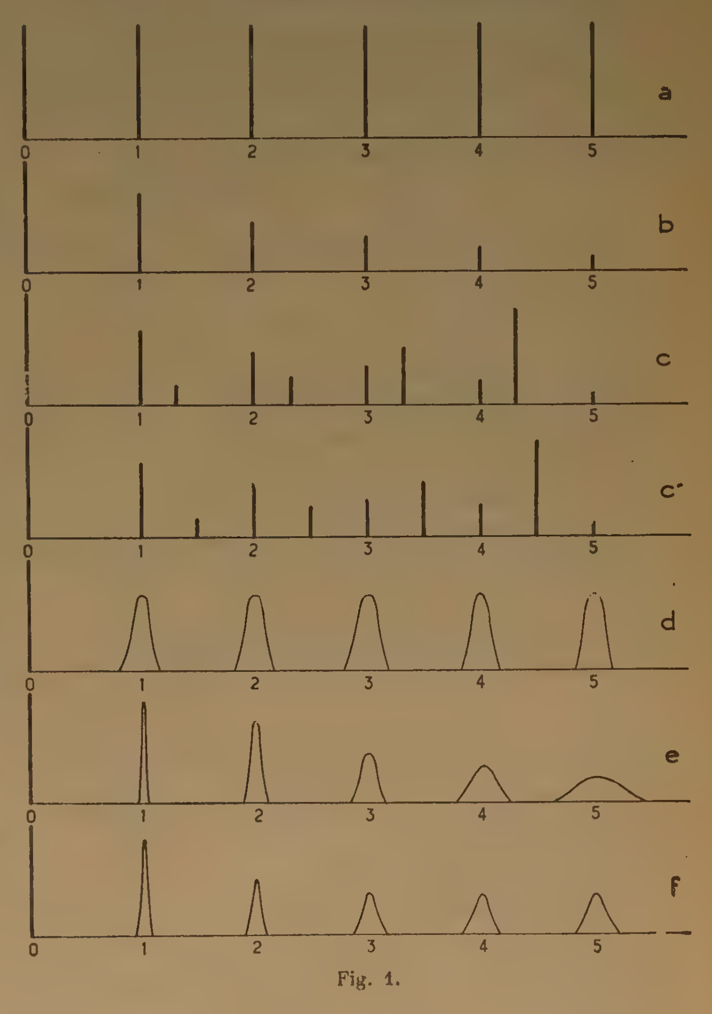


Fig. 1.

Fig. 1 *a*. — Cristal idéal indéfini ; $g(\vec{\rho})$ dégénère en un ensemble de $\delta^1(\vec{\rho}_m)$ (fonctions delta de contenu 1 situées sur les nœuds du réseau).

Fig. 1 *b*. — Cristal parfait de dimensions finies ; ensemble de $\delta^p(\vec{\rho}_m)$, de contenu p inférieur à 1, et décroissant pour $\vec{\rho}_m$ croissant.

Fig. 1 *c*. — Présence de défauts discrets (translations anormales $[\vec{\rho}_m + \vec{\Delta}]$) : deux ou plusieurs ensembles $\delta^p(\vec{\rho}_m)$ et $\delta^{p'}(\vec{\rho}_m + \vec{\Delta})$ placés sur les nœuds du réseau principal et de réseaux de même période, mais décalés. Les contenus p' croissant à partir de l'origine avant de décroître.

Fig. 1 *c'*. — Cas particulier de 1 *c*, où les composantes du supplément de translation anormale $\vec{\Delta}$ sont des sous-multiples des trois périodes cristallines $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Fig. 1 *d*. — Structure à distorsion homogène : la probabilité de translation varie de manière identique autour de chaque nœud du réseau. La fonction $g(\vec{\rho})$ est diffuse, mais périodique.

Fig. 1 *e*. — Structure à distorsion hétérogène : les maxima de $g(\vec{\rho})$ s'étalent de plus en plus à mesure que $\vec{\rho}_m$ croît.

Fig. 1 *f*. — Effet de l'agitation thermique : étalement progressif des maxima de $g(\vec{\rho})$ à partir de l'origine. Mais ceux-ci tendent vers une forme définitive à partir d'une certaine distance : la structure moyenne devient alors périodique.

Les différents effets schématisés sur la figure peuvent coexister. La représentation des effets (*a*) à (*e*) inclus, suppose que l'on fait abstraction de l'agitation thermique.

On voit que $g(\vec{\rho})$ n'est autre chose qu'une définition quantitative généralisée du réseau d'un *cristal réel*.

Notons les propriétés fondamentales de cette fonction :

1° nous appellerons « contenu d'une période » l'intégrale $\int g(\vec{\rho})dv$, limitée au volume d'une maille *abc*, centrée sur un nœud $(m_1\vec{a}, m_2\vec{b}, m_3\vec{c})$ du réseau. Quelle que soit la forme de $g(\vec{\rho})$ (donc quel que soit l'état de perfection de cristallisation), le contenu d'une période ne dépend que des dimensions et de la forme du cristal : il décroît pour m_1, m_2 et m_3 croissant. La loi de cette décroissance permet de remonter à la forme et aux dimensions du cristal, indépendamment de ses imperfections ;

2° dans les cas (*c*) et (*c'*) (structure avec défauts), le contenu d'une période est lié aux dimensions de l'ensemble incluant les défauts. Les surfaces de localisation des défauts délimitent généralement des domaines ordonnés. Les dimensions de ces derniers domaines sont liées aux contenus des seuls maxima centrés sur les nœuds du réseau ;

3° dans tous les cas, $g(o)$ est une fonction delta de contenu 1 : il y a toujours certitude de trouver un motif à la distance zéro de lui-même. L'expérience donne souvent la valeur de $g(\vec{\rho})$, à un facteur inconnu près : la valeur de $g(o)$ fournit alors une condition de normalisation.

Fonction d'interférence. $G(\vec{S})$.

Rappelons quelques définitions :

Soit $\vec{u}_0$ le vecteur unité porté dans la direction du faisceau incident de longueur d'onde λ, et $\vec{u}$ le vecteur unité porté dans la direction d'un faisceau diffusé donné ; le vecteur de diffusion $\vec{S}$ est défini par la différence vectorielle :

$$\vec{S} = \frac{1}{\lambda}(\vec{u} - \vec{u}_0)$$

Le module de $\vec{S}$ est égal à $2\frac{\sin\theta}{\lambda}$ (θ = demi-angle de diffusion).

Soit I la composante cohérente de l'intensité diffusée, exprimée en *unités électroniques*, c'est-à-dire rapportée à l'intensité diffusée dans les mêmes conditions par l' « électron libre » de Thomson ; la définition de I est indépendante du mode de définition de l'intensité (par exemple, flux d'énergie par unité de surface, ou par unité d'angle solide) : il suffit de la définir de la même façon pour la substance étudiée et pour l'électron libre.

Soit F le facteur de structure d'un motif : la quantité $|F|^2$ mesure l'intensité, en unités électroniques, diffusée par un motif unique. Les quantités I et F sont toutes les deux fonctions du vecteur de diffusion $\vec{S}$.

Nous appellerons « fonction d'interférence » la quantité $G(\vec{S})$, définie par l'expression :

$$G(\vec{S}) = \frac{I(\vec{S})}{N\,|F(\vec{S})|^2}$$

où N est le nombre de motifs dans le cristal diffusant. Cette définition s'applique aux rayons X. Plus généralement, soit $I'(\vec{S})$ l'intensité diffusée par un cristal et $Y(\vec{S})$ l'intensité diffusée par un motif

unique, les deux intensités étant définies dans des conditions identiques :

$$G\left(\vec{S}\right) = \frac{I'\left(\vec{S}\right)}{NY\left(\vec{S}\right)}$$

Cette dernière définition s'applique également à la diffraction des électrons, dans les conditions précisées plus bas. Les quantités $|F(\vec{S})|^2$ et $Y(\vec{S})$ pouvant être calculées quand on connaît la structure du motif, la fonction d'interférence $G(\vec{S})$ peut être considérée comme une donnée de l'expérience. L'espace défini par les coordonnées de l'extrémité du vecteur $\vec{S}$ issu d'une origine fixe, est appelé espace réciproque ; celui-ci n'a rien d'une abstraction : le vecteur $\vec{S}$ étant défini pour chaque direction de diffusion, l'espace réciproque fournit le mode de représentation le plus simple des résultats de la photométrie des faisceaux diffusés.

Les fonctions $g(\vec{\rho})$ et $G(\vec{S})$ sont liées par une relation de correspondance biunivoque : on passe de l'une à l'autre par l'inversion de FOURIER. On peut dire que $g(\vec{\rho})$ est l'image de $G(\vec{S})$ et réciproquement. De même qu'il est commode de représenter $(\vec{\rho})$ dans le quadrillage constitué par le réseau du cristal idéal, de même on peut représenter $G(\vec{S})$ dans le quadrillage du *réseau réciproque*, dont les trois périodes $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ sont définies par les relations scalaires :

$$\vec{a}\,\vec{A} = \vec{b}\,\vec{B} = \vec{c}\,\vec{C} = 1$$

$$\vec{a}\,\vec{B} = \vec{a}\,\vec{C} = \vec{b}\,\vec{C} = \vec{b}\,\vec{A} = \vec{c}\,\vec{A} = \vec{c}\,\vec{B} = 0$$

Ce qui précède indique la procédure expérimentale à suivre. On effectue les mesures des intensités I ou I′ dans tout l'espace réciproque. Dans ces mesures, les réflexions cristallines ne sont *plus* considérées comme des maxima discrets (comme c'est le cas dans l'analyse des structures) ; les déterminations doivent comprendre la *structure fine* des réflexions, et l'intensité doit être considérée comme une fonction continue des coordonnées de l'espace réciproque. La photométrie de I ou de I′ conduit à la fonction d'interférence $G(\vec{S})$ et la connaissance de celle-ci permet de calculer la statistique des translations $g(\vec{\rho})$ On voit que le travail expérimental est considérablement plus important que dans la recherche de la structure du motif ; par contre, l'exploitation des résultats des mesures est directe. La détermination de $G(\vec{S})$ exige l'élimination de la composante incohérente des faisceaux diffusés. Dans l'emploi des rayons X, cette élimination peut se faire soit par des mesures directes (dans le cas où l'on se sert d'un spectromètre à ionisation ou à compteur), soit par calcul [3]. Dans l'emploi de la diffraction électronique, on ne peut éviter l'utilisation de procédures semi-empiriques.

Différentes formes de la fonction d'interférence.

Nous nous bornerons à indiquer les formes de $G(\vec{S})$ correspondant à chacun de schémas de la figure 1.

Fig. 1 *a*. — Ensemble indéfini de fonctions delta de contenu unité, placées sur les nœuds du réseau réciproque.

Fig. 1 *b*. — Fonction $G(\vec{S})$ diffuse et périodique avec des maxima centrés sur les nœuds du réseau réciproque.

Fig. 1 *c*. — Fonction $G(\vec{S})$ diffuse et ne convergeant pas à l'infini ; sans périodicité exacte dans le cas général où les composantes de $\vec{\Delta}$ sont incommensurables avec les trois périodes de la maille. Les maxima d'interférence sont généralement décalés par rapport aux nœuds du réseau réciproque.

Fig. 1 *c′*. — Fonction $G(\vec{S})$ diffuse et périodique avec une période multiple de celle de la maille ABC. Les nœuds du réseau réciproque peuvent coïncider avec des minima de la fonction d'interférence.

Fig. 1 *d*. — Fonction $G(\vec{S})$ se composant d'un ensemble de fonctions delta de contenu décroissant à partir de l'origine et d'un fond de diffusion continu croissant à partir de l'origine.

Fig. 1 *e*. — Maxima de $G(\vec{S})$ centrés sur les nœuds du réseau réciproque, mais devenant de plus en plus diffus à mesure que l'on s'éloigne de l'origine.

Fig. 1 *f*. — On connaît les effets de l'agitation thermique. La fonction $G(\vec{S})$ se compose d'un ensemble de maxima fins (fonctions delta dans le cas d'un cristal indéfini) de contenu décroissant, et de noyaux très diffus de contenu croissant. Ces maxima des deux composantes de $G(\vec{S})$ sont situés sur les nœuds du réseau réciproque. Il peut être intéressant d'éliminer les effets de l'agitation thermique de la forme de $g(\vec{\rho})$; une telle élimination peut se faire dans

tous les cas où les maxima de $G\left(\vec{S}\right)$ se détachent assez nettement sur un fond plus faible, pour que l'on puisse ne garder que ces maxima dans le calcul de $g\left(\vec{\rho}\right)$. Ce procédé introduit certainement des erreurs, en particulier on risque de fausser considérablement la forme de $g\left(\vec{\rho}\right)$ pour les faibles valeurs de $\vec{\rho}$. Ainsi, dans le cas où $g\left(\vec{\rho}\right)$ est utilisé pour la détermination de la répartition des dimensions des particules, le procédé suggéré conduit à soustraire de la statistique les particules les plus fines. Un procédé moins inexact est possible dans les cas où l'on croit pouvoir affirmer être en présence d'un effet (*b*) ou d'un effet (*c'*). Chaque fois que la similitude des différents maxima intenses de $G\left(\vec{S}\right)$ permet de soupçonner la périodicité de cette fonction (en l'absence d'agitation thermique), une deuxième mesure plus précise et continue d'une des périodes les plus voisines de l'origine donnera la forme de la fonction que l'on utilisera à l'état de répétition indéfinie. Les effets de l'agitation thermique, étant négligeables dans la partie centrale du réseau réciproque, sont ainsi éliminés sans dommage pour la fonction de répartition des translations.

Notons enfin la propriété commune de toutes les fonctions $G\left(\vec{S}\right)$: le contenu d'une période du réseau réciproque (défini de manière analogue au contenu d'une période du réseau primitif) est constant et égal à l'unité. Cette propriété est la conséquence de la structure à l'origine, indiquée plus haut, de la fonction $g\left(\vec{\rho}\right)$. Elle fournit une condition de normalisation de $G\left(\vec{S}\right)$ et de $g\left(\vec{\rho}\right)$.

Pouvoir séparateur.

Les calculs de $g\left(\vec{\rho}\right)$ à partir de $G\left(\vec{S}\right)$ supposent la connaissance de $G\left(\vec{S}\right)$ dans l'étendue indéfinie de l'espace réciproque. En fait, la photométrie est limitée à la valeur maximum de la variable $\vec{S}$:

$$S_{max} = \frac{2}{\lambda}$$

Cette limitation substitue à chaque point de l'image $g\left(\vec{\rho}\right)$ la fonction diffuse, à symétrie sphérique :

$$\frac{1}{2\pi^2 r^3}\left[\sin\left(2\pi r S_{max}\right) - 2\pi r S_{max} \cos\left(2\pi r S_{max}\right)\right]$$

où r est le rayon d'une petite sphère décrite autour du point image. Cette fonction est d'autant plus diffuse que λ est plus grand ; elle définit le pouvoir séparateur de la longueur d'onde utilisée. On voit l'intérêt d'utiliser des longueurs d'onde aussi courtes que possible. Dans le cas de la figure 1 *b* et 1 *c'* cependant, cet intérêt tombe : la périodicité de $G\left(\vec{S}\right)$ définit entièrement cette fonction dans tout l'espace réciproque.

Pouvoir de résolution de la photométrie.

Nous avons admis des vecteurs $\vec{S}$ parfaitement définis. Les imperfections du dispositif expérimental, et le défaut de monochromatisme font que la position véritable de l'extrémité du vecteur $\vec{S}$ n'est définie que par une fonction légèrement diffuse (d'ailleurs généralement variable avec $\vec{S}$) centrée sur la position idéale. L'effet de cette indétermination du sommet de $\vec{S}$ est de moduler la fonction $g\left(\vec{\rho}\right)$ par une fonction décroissante aux grandes valeurs de $\vec{\rho}$. On voit que le défaut de résolution est équivalent à l'introduction d'un diaphragme de champ : les paramètres d'organisation à grande échelle se trouvent effacés. Les conditions de bonne résolution ne sont pas nécessaires dans l'analyse d'une structure cristalline ; il suffit dans ce cas de mesurer l'intensité de chaque réflexion, sans s'occuper de sa structure fine : le « diaphragme de champ » est, dans ce cas, suffisant pour ne pas déformer la structure d'une maille unique. Dans l'analyse des paramètres d'organisation d'une substance, la monochromatisation du faisceau incident, et une définition aussi parfaite que possible du faisceau diffusé, sont indispensables. La réalisation d'une bonne résolution et celle d'un pouvoir séparateur suffisant font intervenir des facteurs expérimentaux contradictoires. Leur conciliation est une question de technique expérimentale. Des résultats remarquables, obtenus par REES [1] dans la résolution des clichés de diffraction électronique, montrent ce que l'on peut attendre d'une bonne technique.

Domaine cohérent.

L'intensité mesurée est toujours la somme des intensités produites par un grand nombre de petits éléments cristallins (appelés couramment éléments de mosaïque); les faisceaux diffusés par ces éléments n'interfèrent pas entre eux, et s'ajoutent en intensité, non en amplitude. Ceci est vrai même dans le cas où la substance se présente sous la forme d'un cristal unique. Ainsi, les fonctions $G\left(\vec{S}\right)$ et $g\left(\vec{\rho}\right)$ décrivent l'état d'organisation de l'élément cristallin *moyen*.

Pour le problème qui nous concerne, il peut être intéressant de connaître les facteurs qui suppriment

l'interférence entre les différents éléments de l'ensemble. Les causes de non-interférence peuvent être de deux sortes :

a) tous les éléments sont rigoureusement parallèles, mais la surface limitant le volume de chaque élément passe par les points de localisation de translations *arbitraires*. L'absence d'interférence intercristalline, au point du diagramme défini par l'extrémité d'un vecteur de diffusion $\vec{S}$, exige que les projections sur la direction de $\vec{S}$ (direction de la bissectrice de l'angle formé par le faisceau direct et le faisceau diffusé) de toutes les translations entre les éléments, soient réparties avec la même probabilité entre 0 et $\frac{1}{|S|}$. Cette condition a d'autant plus de chances d'être satisfaite que $|S|$ est plus grand. L'interférence entre les différents éléments est donc plus probable dans la région des petits angles.

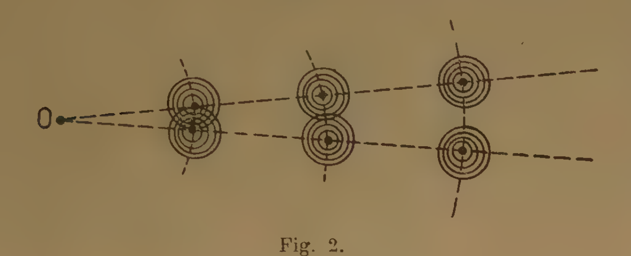


Fig. 2.

b) les différents éléments peuvent présenter des fluctuations d'orientation ; la condition de non-interférence est illustrée dans ce cas par le schéma de la figure 2, où sont représentées deux rangées du réseau réciproque, correspondant aux deux éléments adjacents, légèrement tournés l'un par rapport à l'autre. Il n'y a pas d'interférence lorsque la rotation supprime la superposition entre deux domaines délimitant les valeurs appréciables de $G\left(\vec{S}\right)$. On voit que dans ce cas encore, la condition d'interférence a plus de chances d'être satisfaite aux petits angles qu'aux grands angles. Lorsque la rotation entre les éléments voisins a lieu autour d'une rangée du réseau réciproque (rangée perpendiculaire au plan de la figure 2), les interférences ne sont pas supprimées entre les réflexions situées sur cette rangée.

Les deux effets (*a*) et (*b*) montrent qu'à la notion de l'élément cristallin, on doit préférer celle du domaine cohérent, définissant le volume diffusant les ondes interférant entre elles. Le volume cohérent varie suivant les régions du diagramme. Le cas le plus simple est celui de structures en couches telles que certaines argiles, les sulfures de molybdène, certains hydroxydes, les carbones partiellement graphités. Ces structures sont constituées par l'empilement de petits domaines ordonnés, comprenant un nombre limité et variable de couches. Ces éléments sont empilés par leurs faces 001, les plans limitant chaque élément étant des plans de localisation, soit de petites rotations autour de l'axe [001], soit de translations comportant des composantes arbitraires réparties dans le plan des couches ([4]). Dans ce groupe de corps, le domaine cohérent pour les réflexions *hkl* (avec *h* et $k \neq 0$) est limité aux domaines ordonnés ; pour les réflexions 00*l*, le domaine cohérent comprend l'ensemble de l'empilement.

Diffraction électronique et diffraction des rayons X.

La définition de $G\left(\vec{S}\right)$, ainsi que sa relation avec $g\left(\vec{\rho}\right)$, ne sont valables que si les domaines cohérents sont suffisamment petits, et les faisceaux diffusés suffisamment faibles. Dans ces conditions, on peut négliger :

1° le deuxième terme de l'approximation de Fresnel ;

2° la diffusion secondaire ;

3° l'interaction entre le faisceau diffusé et le faisceau direct.

Ces conditions se trouvent remplies dans la plupart des cas de diffraction des rayons X. Elles ne le sont plus dans le cas de la diffraction des électrons par des échantillons macroscopiques : c'est pour cette raison que l'interprétation des diagrammes électroniques présente des difficultés considérables, et que l'utilisation des électrons a été longtemps orientée principalement vers l'étude des états des surfaces. On peut admettre toutefois qu'à mesure que l'on diminue le volume de l'objet diffusant, l'optique de diffraction électronique tend à se rapprocher de l'optique de diffraction des rayons X. Cette microdiffraction électronique est devenue possible grâce au perfectionnement des dispositifs à lentilles. La méthode consiste à reprendre, par une ou deux lentilles successives, l' « image d'Abbe » formée par une première lentille objectif ; on peut alors obtenir le diagramme de diffraction produit par une particule unique, de taille inférieure à 1/10e de μ. Ces diagrammes ne sont utiles que parce que le pouvoir séparateur technique du microscope électronique est encore très éloigné du pouvoir séparateur de l'onde électronique utilisée. La microdiffraction électronique présente l'avantage de fournir des diagrammes de cristal unique, pour des particules dont la taille ne permet que l'obtention de diagrammes de poudre avec les rayons X ; cet avantage est lié au fait que l'intensité de diffusion électronique est en moyenne 10^6 à 10^8 fois plus grande que celle

des rayons X. Les diagrammes de microdiffraction électronique constituent donc un très gros appoint pour l'étude des corps, dont les éléments cristallins sont complètement désorientés à l'intérieur des volumes nécessaires pour l'utilisation des rayons X. Notons toutefois que la microdiffraction électronique présente les inconvénients suivants :

1° la substance examinée doit être dispersée comme pour l'examen au microscope électronique, et cette dispersion n'est pas toujours possible ; elle peut d'ailleurs provoquer la rupture des éléments organisés existant dans les échantillons examinés ;

2° les éléments dispersés risquent de se regrouper sur la membrane porte-objet en donnant lieu à des ensembles organisés qui n'existaient pas dans l'échantillon de départ ;

3° les effets conjugués du vide et du bombardement électronique provoquent souvent l'altération du composé étudié ; ceci est vrai en particulier pour les hydrates.

Les rayons X, par contre, malgré leurs inconvénients, présentent l'avantage de ne demander aucune préparation particulière, et de laisser la liberté de choix du milieu pour la substance observée ; ceci est surtout précieux dans l'état des gels et des sols. Ainsi, la meilleure solution est l'emploi conjugué des deux méthodes.

Possibilité de détermination des paramètres d'organisation cristalline dans les substances désorientées.

Ce qui a été dit plus haut sur la détermination de la fonction $G(\vec{S})$ suppose que tous les domaines cohérents sont suffisamment orientés entre eux pour que l'ensemble s'apparente à un cristal unique. L'exploration de l'espace réciproque est alors toujours possible. Malheureusement, dans la plupart des substances divisées, la désorientation des domaines cohérents est totale à l'échelle macroscopique. On en est donc réduit, pour les rayons X, à l'emploi des diagrammes dits « de poudre ». Dans ce cas, le vecteur $\vec{S}$ n'est plus défini qu'en grandeur, mais non en direction. L'intensité, diffusée sous un angle θ donné, est égale à la moyenne des intensités interceptées, dans l'espace réciproque, par la sphère de rayon $|s|$. Nous croyons que la meilleure méthode est alors de tenter de reconstituer les éléments essentiels de l'espace réciproque du domaine cohérent moyen, en utilisant les données de diffraction de « poudre ».

Une telle reconstitution n'est pas toujours possible, mais un cas favorable, heureusement assez fréquent, est celui de substances dont les domaines de périodicité s'étendent à des distances notables dans deux dimensions, et à des distances très faibles dans la troisième (substance à organisation feuilletée ou en couches). La fonction $G(\vec{S})$ présente alors la particularité suivante : les domaines où $G(\vec{S})$ possède des valeurs appréciables sont concentrés autour de rangées du réseau réciproque, formant une famille de droites parallèles ([5]). Soit $\vec{S}_0$ la projection du vecteur $\vec{S}$ sur le plan perpendiculaire à la direction commune de ces rangées, $\vec{Z}$ sa projection sur la direction des rangées. On peut décrire la fonction

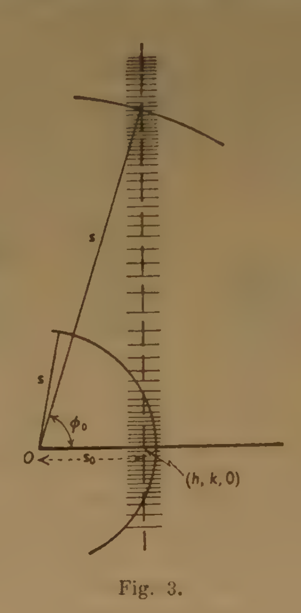


Fig. 3.

$G(\vec{S})$ comme présentant des maxima assez aigus dans ses variations en fonction de $\vec{S}_0$, et des maxima diffus dans ses variations avec $\vec{Z}$. Chaque rangée est caractérisée par deux indices entiers hk ; la position moyenne du sommet du vecteur $\vec{S}$ est donnée, pour une rangée, par l'indice l, défini par le produit scalaire $l = \vec{Z}\vec{c}$; l est supposé varier d'une manière continue. Soit $d\sigma$ un élément du plan perpendiculaire à la direction commune des rangées. L'intégrale :

$$G'_{hk}(l) = \int G(\vec{S})\, d\sigma$$

limitée au voisinage de la rangée hk choisie, définit le « contenu linéaire » de la rangée. La fonction G' peut varier d'une rangée à l'autre, mais pour chaque rangée, c'est une fonction continue de l. Toutes

les fonctions G′ ont pour caractère commun d'être indépendantes des translations ne comportant pas de composantes perpendiculaires aux plans des couches [plans (001)]. L'ensemble des fonctions G′ (l) est relié aux translations *entre les couches;* les fonctions G′ peuvent être reconstituées à partir du diagramme. Pour $|S| \gg |S_0|$, la figure 3 montre que, dans la région d'intersection avec la rangée, la sphère de $|S|$ peut être remplacée par un plan tangent. Soit $d\sigma'$ un élément de ce plan. L'effet intégré, pour le demi-angle de diffusion θ, est proportionnel à :

$$\frac{1}{|S|^2}\int G(S)\,d\sigma' = \frac{1}{|S|^2}\,\frac{G'(l)}{\sin\varphi_0} = \frac{G'(l)}{|S|.|Z|} \qquad \text{(fig. 3)}$$

Soit I(θ) l'intensité (exprimée en unités électroniques), la relation précédente conduit à :

$$G'_{hk}(l) = q\,\frac{I(\theta)}{\Sigma|F_{hk}(l)|^2}\cdot\frac{Z\sin\theta}{\lambda}$$

Cette formule est une variante de la transformation de LAUE-WARREN (6), donnée pour les diagrammes de poudre des réseaux à deux dimensions ; elle est également valable, dans le cas général des substances feuilletées. Dans cette formule, la somme $\Sigma|F|^2$ s'étend à toutes les rangées de même $|S_0|$, ainsi qu'aux valeurs positives et négatives de l. Le facteur q est la constante de normalisation qui peut être calculée par la relation :

$$\int_{l_0-\frac{1}{2}}^{l_0+\frac{1}{2}} G'(l)\,dl = 1$$

où l_0 est un nombre entier. La relation indiquée entre G′ et I n'est pas valable dans le domaine de S voisin de S_0. Dans ce domaine, on peut employer le procédé de calcul donné par BRINDLEY et l'un de nous (5), qui introduit des renseignements sur la structure transversale des rangées.

Le calcul direct de G′ n'est possible que dans un domaine restreint des valeurs de l, à cause des superpositions des effets des rangées successives. La figure 4 montre les domaines de cette superposition. Pour $S < S_1$, seule la rangée (00l) intervient ; pour $S_1 < S < S_2$, l'intensité est la somme des contributions de la rangée (00l) et de la rangée (h_1 k_1 l), et ainsi de suite. Cette superposition apporte une difficulté supplémentaire qui ne peut être levée que dans le cas où la contribution de l'une des rangées superposées est faible, ou bien lorsque les fonctions G′(l) sont *périodiques* en l (4). La deuxième condition est d'ailleurs indispensable pour que la méthode des calculs directs soit applicable à un diagramme de substance désorientée.

Notons enfin que la transformation est encore possible avec une certaine approximation lorsque les valeurs appréciables de $G(\vec{S})$ sont concentrées autour de points définis de l'espace réciproque. Dans ce cas, l'évaluation de $G'(\vec{Z})$ est possible pour les maxima situés sur une rangée passant par l'origine du réseau réciproque, mais on n'obtient la forme de $G'(\vec{Z})$ que dans un domaine limité autour de ces maxima. La transformée de FOURIER $g'(z)$ d'une série de maxima de G′(Z) alignés sur une rangée passant par l'origine, fournit la statistique des translations projetées sur la direction z parallèle à la rangée considérée (7). L'application à plusieurs rangées concentriques permet alors de reconstituer les éléments essentiels de l'organisation cristalline. Dans le cas où tous les maxima de G′(Z) d'une rangée se révèlent identiques, l'opération se réduit à l'application de la méthode de STOKES et WILSON (8) d'analyse des dimensions d'un cristallite parfait d'après le profil des réflexions. On ne doit jamais oublier que cette restriction de l'analyse au domaine limité d'une réflexion, comporte les risques de l'exclusion des particules les plus fines de la statistique générale.

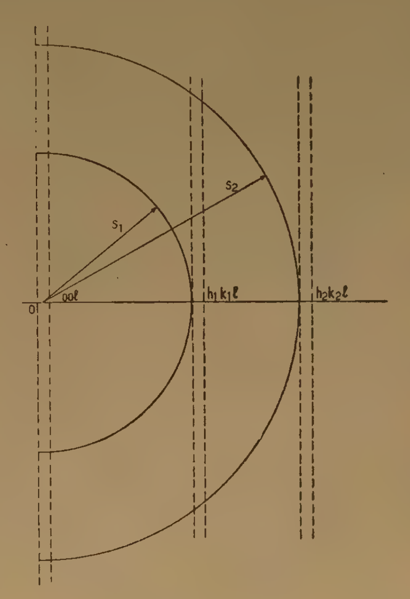


Fig. 4.

Méthode indirecte.

Il peut arriver que la fonction G′(Z) d'une rangée passant par l'origine du réseau réciproque ne soit accessible à l'expérience que dans le domaine central S_1 limité (fig. 4). Si la forme de cette portion accessible de G′ ne permet pas d'affirmer sa périodicité, la méthode d'inversion de FOURIER devient inapplicable : le pouvoir séparateur correspondant

au domaine étroit S_1 est presque toujours insuffisant. On en est alors réduit à l'application de la méthode indirecte, analogue à celle d' « essais et erreurs » utilisée dans l'analyse des structures des motifs. La méthode consiste à faire des hypothèses sur la structure de la fonction $g\left(\vec{\rho}\right)$, ou $g'(z)$, à calculer la fonction $G'(Z)$ correspondante, et à la confronter avec les données de l'expérience. L'application de cette méthode est particulièrement importante dans le cas d'une organisation feuilletée formée de petits paquets de couches ordonnées, séparés par des défauts, chaque défaut étant un plan de localisation d'une ou plusieurs translations anormales, présentant des composantes Δ suivant la perpendiculaire au plan des couches ([4]). Le but de l'analyse est la détermination des valeurs Δ ; sa difficulté réside dans le fait que les calculs comportent nécessairement une donnée aléatoire, celle de la statistique de répartition des épaisseurs des domaines ordonnés. Ce calcul devient possible dans le cas où cette répartition peut être déterminée par l'analyse directe d'autres rangées du réseau réciproque ([4]). Nous ne donnerons pas ici le détail de ces calculs (*) ; les relations algébriques utilisées par nous constituent une généralisation de la relation de LANDAU ([9]). Une variante géométrique de cette méthode consiste à construire dans sa totalité la fonction $g'(z)$ synthétique (du type de celle de la figure 1 *c*) et d'opérer son inversion de FOURIER. Les deux procédés sont laborieux, puisque l'on doit recommencer les calculs pour chaque groupe de valeurs de Δ envisagé ; mais la méthode aboutit à une bonne détermination de ces translations anormales, et par conséquent elle est très utile pour la description de la nature des défauts de cristallisation.

Analyse directe du diagramme de diffraction de substances désorientées.

Une variante utile aux méthodes que l'on vient de décrire, est d'appliquer à la substance cristalline désorientée, la méthode d'analyse élaborée par ZERNICKE et PRINS ([2]) pour l'étude des liquides et généralisée par WARREN et GINGRICH ([10]) à des substances cristallisées. Pour ces dernières, la photométrie doit être effectuée avec une bonne résolution. Rappelons que l'analyse aboutit au calcul direct de la fonction de distribution $P(R)$ des distances interatomiques R. La méthode n'est pas toujours efficace dans la détermination d'une structure cristalline. Son efficacité devient, par contre, réelle dans l'application au problème d'organisation d'un corps dont la structure cristalline est connue d'avance. Le principe de l'analyse consiste dans ce cas à confronter la fonction $P(R)$ expérimentale avec la fonction $P(R)$ synthétique, que l'on construit aisément d'après la structure idéale connue. Cette confrontation conduit à la détermination des paramètres de désordre et des paramètres de dimensions, c'est-à-dire aux éléments essentiels de la fonction $g\left(\vec{\rho}\right)$. La méthode a été appliquée récemment, au Laboratoire Central, au problème de l'organisation de la cellulose ([11]).

Conclusion.

Nous espérons avoir montré ce que l'on peut attendre de l'application des méthodes quantitatives de diffraction au problème de l'organisation des corps divisés. Cette application revient à déterminer ce qui distingue une cristallisation réelle d'une cristallisation idéale. Les résultats de l'analyse peuvent être utilement confrontés aux données de mesures physico-chimiques, comme celles de l'adsorption. La valeur des résultats que l'on peut espérer dépend de la précision de la photométrie et du pouvoir de résolution des appareils employés. Ces méthodes exigent toujours des expériences longues et laborieuses, tout au moins dans l'état actuel des techniques. Dans chaque cas d'application, on peut se demander si le sujet justifie cette dépense de travail : nous pensons que les problèmes de la structure des catalyseurs sont de ceux qui suggèrent une réponse affirmative.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. L. G. REES. — *J. and Proc. Roy. Soc. New South Wales*, 1953, **86**, 38.
(2) F. ZERNICKE et J. A. PRINS. — *Z. Phys.*, 1927, **41**, 184.
(3) R. W. JAMES. — *The optical principles of the diffraction of X-Rays*, Londres, 1948.
(4) J. LONGUET-ESCARD et J. MÉRING. — Communication au même colloque.
(5) G. W. BRINDLEY et J. MÉRING. — *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 441.
(6) B. E. WARREN. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 693.
(7) J. MÉRING et J. LONGUET-ESCARD. — *C. R.*, 1953, **236**, 1577.
(8) A. R. STOKES et J. C. WILSON. — *Proc. Cam. Phyl. Soc.*, 1942, **38**, 313.
(9) L. LANDAU. — *Phys. Z. Sowjet.*, 1937, **12**, 579.
(10) B. E. WARREN et N. S. GINGRICH. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 368.
(11) M. OBERLIN et J. MÉRING. — *C. R.*, 1954, **238**, 1046 ; *C. R.*, 1954, **238**, 1601.

(*) Le développement algébrique de la méthode sera publié ailleurs.

SUR LES RENSEIGNEMENTS APPORTÉS PAR L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE DANS L'ÉTUDE DES PROCÉDÉS D'OBTENTION DES CATALYSEURS

par Yves TRAMBOUZE, TRAN HUU THE, M. PERRIN et M. V. MATHIEU

(Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon)

SOMMAIRE

L'analyse thermique différentielle de solides minéraux subissant des transformations chimiques, structurales et texturales, pose des problèmes d'interprétation particulièrement délicats. Même associée à la thermogravimétrie réalisée dans des conditions rigoureusement similaires et à la détermination des structures et textures des solides en des points caractéristiques de la courbe, elle fournit des indications en contradiction apparente avec les méthodes classiques de dépouillement des évolutions de solides catalytiques.

Introduction.

C'est à Henri Le Chatelier (1) que l'on doit la première application de l'analyse thermique aux substances minérales. Dès 1887, cette nouvelle technique lui permit de distinguer différents types d'argiles selon leur comportement thermique. L'analyse thermique fut ensuite largement utilisée, principalement par les métallurgistes qui la perfectionnèrent et en firent l'analyse thermique différentielle [voir principalement Roberts-Austen (2)]. Fenner (3) semble avoir été le premier chercheur à employer le couple différentiel à l'étude des minéraux. Depuis lors, plusieurs perfectionnements ont été apportés à la méthode, ce qui lui a permis de prendre place parmi les techniques d'utilisation courante aussi bien à l'usine qu'au laboratoire. Citons l'enregistreur Le Chatelier-Saladin qui permet l'enregistrement photographique direct de la courbe $\Delta T = f(T)$, et l'équipement électronique préconisé par Kerr et Kulp (4), Beck (5), Hendricks et ses collaborateurs (6).

Quant à l'interprétation des courbes obtenues, elle a donné lieu à de nombreuses controverses, certains auteurs tels Houldsworth et Cobb (7) allant jusqu'à rejeter la méthode. Cependant, la plupart des utilisateurs, tout en reconnaissant ses imperfections, en soulignent l'utilité étant donné sa simplicité et la possibilité de certaines interprétations qualitatives en ce qui concerne :

1° la forme générale de la courbe déterminée par la nature des produits étudiés ;

2° l'intervalle de température où a lieu la réaction thermique ;

3° la tonalité thermique de la réaction (exothermique ou endothermique) ;

4° la température où s'observe la vitesse maximum de réaction.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les substances où les réactions thermiques s'accompagnent d'une perte de matière. C'est pour cela que de très nombreuses études ont été effectuées sur les argiles, en particulier par Caillère et Hénin (8), Grim (9), Arens (10), etc... Notons également des essais intéressants tentés par Trombe (11), et par Boyer (12) pour doser le quartz dans divers matériaux d'origine minérale.

Quant à l'application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des catalyseurs, elle a fait l'objet d'un nombre extrêmement limité de publications. A notre connaissance, seuls Visser (comm. pers.) et l'un de nous (13) ont abordé cette étude avant 1950. Depuis, quelques travaux ont été publiés sur les alumines et ils peuvent entrer dans le cadre de l'étude des catalyseurs si l'on considère qu'ils se rapportent à des solides doués de propriétés catalytiques ou à des matières premières servant à les préparer. Parmi ces travaux, citons ceux de Calvet, Noël, Thibon, Maillard et Tertian (14) sur les gels d'alumines amorphes et pseudo-cristallins, et ceux de Brown, Clark et Elliott (15) sur la gibbsite.

Il ressort de ces nombreux travaux que l'analyse thermique différentielle ne saurait à elle seule fournir suffisamment de renseignements pour définir l'évolution thermique d'un solide et particulièrement d'un catalyseur. Cette technique doit être associée à l'examen des structures, des textures et des évolutions chimiques ; ces dernières se traduisant souvent par une variation de masse, peuvent être suivies par thermogravimétrie. Mais si l'on veut obtenir de ces différentes méthodes des résultats comparables, il faut opérer dans des conditions rigoureusement identiques et parfaitement bien définies.

Dans le présent travail, l'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie ont été effectuées selon le même protocole de chauffage (montée linéaire de 8°/min.), dans un four identique et sur

le même poids de substance placée dans des conditions telles que l'influence des pressions partielles des matières volatiles soit identique dans les deux essais. De plus, si dans l'analyse thermique le couple de température, placé au sein de la matière étalon, donne la température même de l'échantillon étudié, il ne saurait en être de même dans l'étude des pertes de poids où le couple est placé hors de la nacelle. Aussi, avons-nous fait un étalonnage préalable nous permettant de remédier à cet inconvénient. Des différences de plus de 20° ont été observées pour des températures de l'ordre de 600°.

Les études des structures (*) et des textures ont été effectuées sur des échantillons prélevés au cours même des essais thermiques au moment où s'observe un point singulier sur la courbe d'analyse thermique ou sur celle de thermogravimétrie. De cette façon, nous sommes assurés d'avoir un ensemble de résultats s'appliquant tous à un même solide obtenu dans des conditions très précises et bien déterminées.

Appareillage.

Pour fabriquer le « bloc » employé pour l'analyse thermique différentielle (fig. 1), nous nous sommes largement inspirés de celui réalisé par Boyer *(l. c.)*.

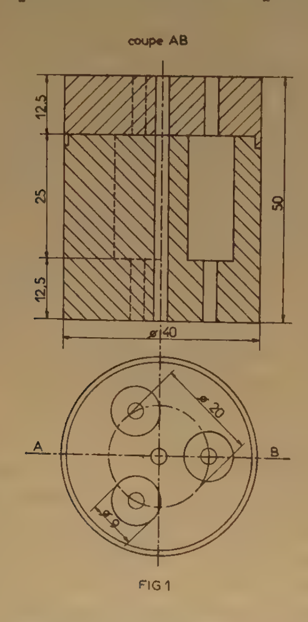


FIG 1

Ce bloc en acier inoxydable (fig. 1) comprend trois cavités dont deux sont remplies de magnésie calcinée (substance témoin) et une du produit à étudier (1 g environ). Les couples entrent par les orifices inférieurs et sont fixés de telle façon que les soudures sont maintenues dans l'axe et au milieu des cavités. Les deux soudures différentielles sont placées l'une dans la magnésie et l'autre dans l'échantillon. Le couple de température pénètre au sein du deuxième témoin. Le bloc est placé dans la partie isotherme d'un four vertical assez long et muni d'un dispositif permettant d'obtenir une montée de température sensiblement linéaire. Les courbes sont obtenues photographiquement à l'enregistreur Le Chatelier-Saladin.

La thermogravimétrie est effectuée à l'aide d'une balance de Guichard. Les variations de la texture sont suivies par la mesure de la surface spécifique selon la méthode B.E.T.

Résultats expérimentaux.

Nous avons étudié des alumines plus ou moins hydratées et cristallisées. Le choix de ces solides est dû au fait que des chercheurs de notre laboratoire les étudient depuis plusieurs années, ce qui nous assure une matière première bien connue préparée dans des conditions définies et la possibilité de confronter nos propres résultats avec ceux obtenus antérieurement dans des conditions plus ou moins différentes, notamment au cours de chauffages extrêmement lents.

1° *Hydrargillite.* — L'hydrargillite étudiée est un solide bien cristallisé accusant une perte au feu de 34,8 %, et ne contenant comme impuretés que 21 mg/100 g de Fe_2O_3 et 17 mg/100 g de Na_2O.

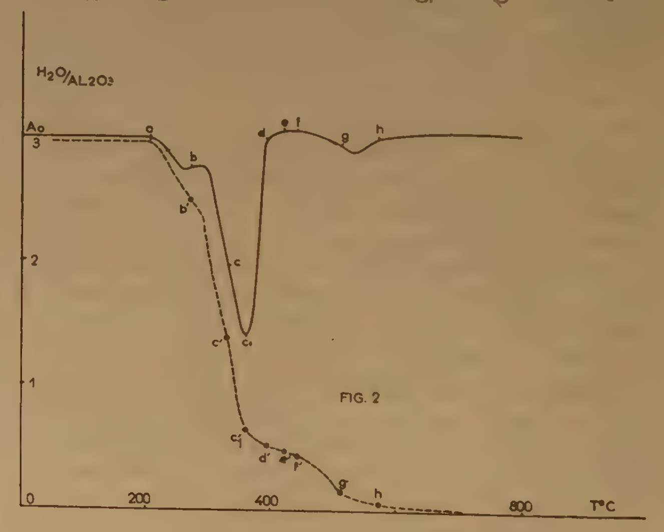


FIG. 2

Les résultats obtenus sont représentés d'une part, dans la figure 2 où nous avons reproduit en trait plein la courbe d'analyse thermique et en pointillé celle relative à la thermogravimétrie, d'autre part dans les tableaux I et II où sont résumées les évolutions structurales et texturales des solides en fonction

(*) Nous tenons ici à remercier vivement M. Boris Imelik, chargé de recherches au C.N.R.S., qui a bien voulu effectuer pour nous au Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne, toutes les études aux rayons X.

TABLEAU I

Echantillons	T°C	% H_2O	Formules	Structures
A_0	25	34,8	Al_2O_3, 3 H_2O	Hydrargillite
a	200	34,5	— 2,95 H_2O	— + 5 % de boehmite.
b	270	31	— 2,5 H_2O	— + 20 % de boehmite.
c	330	19,3	— 1,35 H_2O	— + 75 % de boehmite.
d	390	8,5	— 0,53 H_2O	Boehmite + alumine anhydre (une raie faible).
e	420	7,3	— 0,47 H_2O	Boehmite + alumine anhydre.
f	440	7	— 0,44 H_2O	Boehmite + alumine anhydre.
g	510	3,1	— 0,20 H_2O	Boehmite (50 %) + alumine η.
h	570	1,2	— 0,06 H_2O	Alumines η et χ.

TABLEAU II

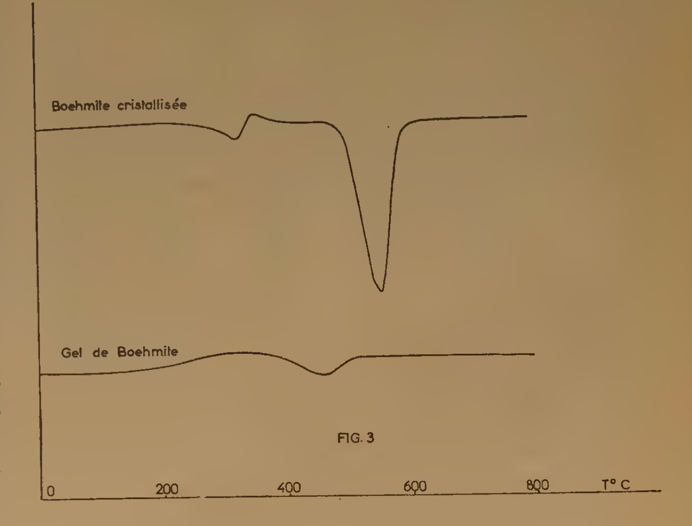
T°C	H_2O/Al_2O_3	Surface en m²/g
288	2,34	2
350	0,80	205
380	0,55	235
430	0,42	200
480	0,33	170
520	0,22	157
580	0,05	148
880	0	118

de leur composition chimique. Les températures auxquelles ont été prélevés les échantillons ayant servi à l'étude des structures sont représentées par des lettres sur les courbes de la figure 2, les lettres de la courbe en pointillé indiquant la correspondance avec celles de la courbe d'analyse thermique.

Les courbes de la figure 2 présentent un certain nombre d'anomalies. Entre les points c_1 et *d*, la courbe d'analyse thermique différentielle remonte et révèle même entre *d* et *f* une légère exothermicité alors que la perte d'eau continue à une vitesse sensiblement identique à celle qui provoque le deuxième pic endothermique (segment *g' h'* de la courbe pointillée). De même, la légère remontée de température vers le point *b* ne correspond à aucun phénomène particulier observable dans la perte de poids qui se poursuit régulièrement aux alentours de cette température.

En outre, l'examen du tableau II montre qu'il y a une similitude frappante entre nos essais en montée rapide de température, ceux de RUSSEL et COCHRAN (16), de BLANCHIN (17), comme ceux de PRETTRE et ses collaborateurs (18) effectués dans des conditions extrêmement différentes. Ces derniers auteurs, par exemple, ont étudié l'hydrargillite en lui faisant subir de longs chauffages isothermes à des températures croissantes. Dans tous les cas, l'évolution texturale suit la même loi, à la seule différence près que les valeurs de la surface spécifique dans nos solides sont nettement inférieures à celles mesurées par BLANCHIN. Il faut remarquer en particulier que le maximum de surface est toujours obtenu pour un solide correspondant sensiblement à la formule Al_2O_3, 0,5 H_2O, mais sa valeur est de plus de 300 m² dans le cas d'un chauffage extrêmement lent.

De même, l'examen du tableau I montre qu'un traitement thermique brutal ne permet pas non plus de déceler une phase anhydre tant que le solide conserve plus d'une molécule d'eau.



2° *Boehmite cristallisée et gel de boehmite.* — L'obtention de ces solides et l'étude de leur évolution texturale et pondérale ont fait l'objet des travaux de STUMPF, RUSSEL, NEWSONE et TUCKER (19) ainsi que de ceux de PRETTRE et de ses collaborateurs (20).

L'examen des courbes de la figure 3 montre une nette différence dans l'évolution thermique de

ces deux solides à structure boehmitique. Il se confirme que la boehmite cristallisée est nettement plus stable que le gel micro-cristallin lequel se déshydrate 100° plus tôt avec un effet thermique peu accusé.

Cependant, l'analyse thermique présente certaines anomalies qu'il importe de souligner. En effet, la boehmite cristallisée qui possède un faible excédent d'eau (0,25 H_2O/mole), le perd vers 300-350° avec un effet thermique relativement important. Ce dernier d'ailleurs correspond au pic observé dans la déshydratation de l'hydrargillite, ce qui peut laisser supposer que l'eau en excès dans la boehmite cristallisée se trouve sous une forme combinée. Par contre, dans le cas du gel de boehmite qui, à l'origine possède 1,5 H_2O/Al_2O_3, la courbe d'analyse thermique ne présente aucun pic endothermique correspondant au départ de l'eau en excès, mais plutôt un léger renflement au-dessus de l'axe des abscisses. Cela est d'autant plus étonnant que vers 400° C, le solide possède déjà moins de 1 H_2O/Al_2O_3 ; par conséquent, il a perdu près d'une molécule d'eau sans que l'analyse thermique révèle la moindre endothermicité, l'enregistrement militant plutôt en faveur d'une légère exothermicité.

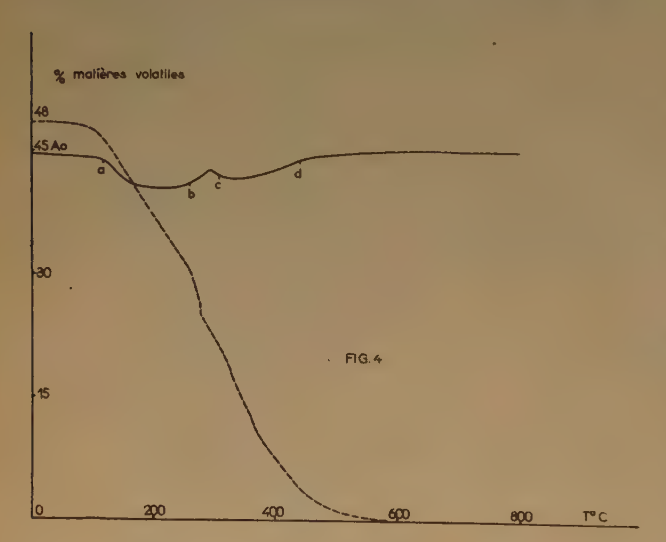


FIG. 4

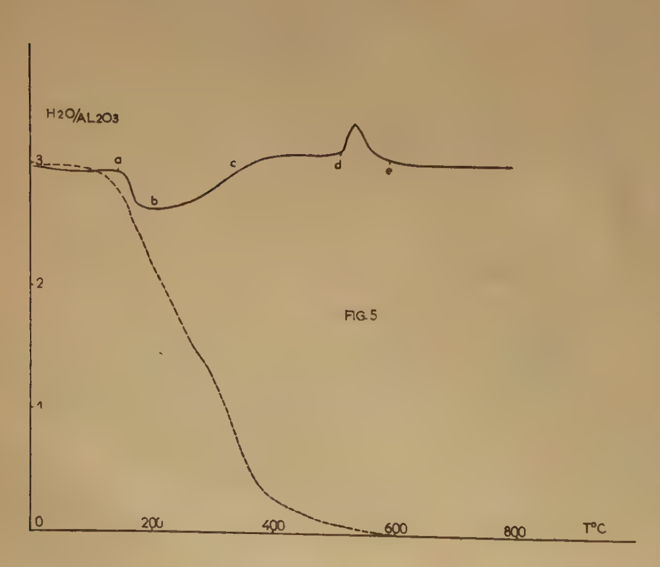


FIG. 5

3° *Alumines amorphes.* — Nous avons étudié deux alumines amorphes, l'une dénommée « amorphe 1 A » (fig. 4) et l'autre Am_{FV} (fig. 5). La première a été préparée en ajoutant de l'ammoniaque 10 N à une solution de nitrate d'aluminium jusqu'à pH 5. La deuxième est obtenue par lavage à l'alcool puis à la potasse alcoolique N/10 de l'alumine 1 A. Un lavage au soxhlet avec de l'alcool précède la désorption sous vide à la température ordinaire.

Ces deux alumines ont une teneur en matières volatiles respectivement égales à 49,5 % et 36,8 %, la première alumine (1 A) contenant 19,2 % de N_2O_5 qu'elle perd complètement vers 450° C.

Là encore, la comparaison des courbes d'analyse thermique différentielle et de thermogravimétrie révèle des anomalies. Ainsi, le départ des matières volatiles de l'amorphe 1 A qui se fait à vitesse sensiblement constante entre 150 et 400° C, se traduit sur la courbe d'analyse thermique par une encoche endothermique assez lâche entre les points *a* et *b* et par un pic nettement exothermique entre *b* et *c*. Aucun effet thermique notable n'apparaît ensuite jusqu'à 750° C.

Dans le cas de l'alumine Am_{FV}, la perte d'eau qui se produit de 150 à 600° C ne se traduit par un effet thermique qu'entre 175 et 350° C. Au-delà de *c* et *d*, on relève une légère montée de température qui se termine par un pic nettement exothermique lorsque le solide est pratiquement anhydre. Ce pic semble correspondre à une réorganisation structurale que devront préciser les études cristallographiques en cours.

Conclusions.

D'une façon générale, il ressort des travaux exposés ci-dessus qu'une dissociation même rapide, ne s'accompagne pas forcément d'un effet thermique décelable. L'analyse thermique différentielle ne peut donner de renseignements sûrs que dans le cas où, d'une part le solide de départ est monophasé et bien cristallisé, d'autre part ce solide n'engendre qu'une seule phase. C'est le cas de la boehmite cristallisée. Les difficultés surgissent dès qu'on s'écarte de ces conditions. Il suffit que diminue le degré d'organisation du solide monophasé (gel de boehmite)

pour que les phénomènes thermiques se manifestent avec une intensité très différente et dans des conditions de température nettement distinctes.

D'autre part, même quand il est bien cristallisé, un solide monophasé qui se dissocie en engendrant successivement ou simultanément (un chauffage assez brutal favorise toujours la simultanéité) plusieurs phases solides (boehmite, alumine êta, alumine kappa prime) donne des courbes d'analyse thermique différentielle dont les points singuliers ne correspondent pas à une étape définie des évolutions chimiques, structurales et texturales.

Malgré toutes ces difficultés, l'analyse thermique demeure une méthode d'investigation préalable particulièrement commode, car appliquée dans des conditions bien définies, elle permet d'identifier telle alumine par les formes de sa courbe. Les constituants d'un système binaire peuvent également être identifiés qualitativement si les courbes des deux individualités sont suffisamment différentes (mélange hydrargillite-boehmite). Mais il serait dès lors d'une extrême imprudence de fonder des conclusions plus précises sur la base de cette seule méthode telle qu'elle est actuellement mise en œuvre. Il faudrait d'une part mesurer l'énergie absorbée ou dissipée à chaque instant au cours des traitements thermiques et non les effets de ces échanges énergétiques, d'autre part parvenir à établir une relation directe entre les évolutions chimiques et structurales et ces apports ou dégagements de calories qui leur sont liés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 1887, **10**, p. 204.
(2) *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 1899, **35**.
(3) *Am. Journ. Sc.*, Ser. IV, 1913, **36**, p. 331.
(4) *Am. Mineral.*, 1948, **33**, p. 387.
(5) *Am. Mineral.*, 1950, **35**, p. 508.
(6) *Econ. Geol.*, 1946, **41**, p. 41.
(7) *Trans. Cer. Soc.*, 1924, **23**, p. 284.
(8) Entre autre, *C. R.*, 1946, **223**, p. 383 ; *Ann. Agron.*, 1947, **13**, p. 23.
(9) *Am. Mineral.*, 1942, **27**, p. 746 et 801 ; *J. Am. Cer. Soc.*, 1944, **27**, p. 65.
(10) *Thèse*, Wageningen, 1951.
(11) *C. R.*, 1938, **207**, p. 1111.
(12) *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, p. 60.
(13) Yves Trambouze. — *C. R.*, 1950, **230**, p. 1169, et *Thèse* Lyon, 1950.
(14) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, **20**, p. 99.
(15) *J. Chem. Soc.*, p. 84, janvier 1951.
(16) *Ind. Eng. Chem.*, 1950, **42**, p. 1336.
(17) *Thèse*, Lyon, 1952.
(18) Blanchin, Imelik et Prettre. — *C. R.*, 1951, **233**, p. 1029, et *C. R.*, 1953, **236**, p. 1025.
(19) *Ind. Eng. Chem.*, 1950, **42**, p. 1398.
(20) Blanchin, Imelik et Prettre. — *C. R.*, 1951, **233**, p. 1106. Imelik, Petitjean et Prettre. — *C. R.*, 1953, **236**, p. 1278.

DISCUSSION

M. Natta. — Dans les essais de déshydratation, la pression partielle de la vapeur d'eau exerce plus d'influence que la pression totale. Je demande si, dans les essais et en particulier dans ceux de déshydratation lente, des précautions ont été prises pour assurer la constance de la pression de la vapeur d'eau.

M. Trambouze. — Il est certain que la pression partielle de vapeur d'eau intervient même au cours de chauffages rapides. Afin d'avoir des conditions reproductibles, nous avons opéré la thermogravimétrie dans un bloc sensiblement identique à celui utilisé pour l'analyse thermique et nous avons fait en sorte que la vapeur d'eau ait la même difficulté à s'échapper dans les deux techniques.

Quant à l'influence de la vapeur d'eau dans le cas d'une montée lente de température, elle sera exposée par MM. Eyraud et Goton.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DISSOCIATION THERMIQUE D'HYDRATES D'ALUMINE

par Charles EYRAUD et Roland GOTON
(Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon)

SOMMAIRE

De nombreux phénomènes perturbateurs, adsorption, auto-inhibition, diffusion, ralentissent et parfois même limitent pratiquement l'évolution chimique isotherme de solides quand la réaction implique la libération d'une substance volatile. L'étude cinétique de ces transformations exige donc le choix de méthodes et de conditions opératoires permettant d'éviter que l'un quelconque de ces processus perturbateurs impose sa vitesse au système. La thermogravimétrie est la technique la plus commode et la plus précise pour suivre en fonction du temps les réactions du solide impliquant une variation de poids. Mais elle ne peut devenir une méthode cinétique que si la vitesse enregistrée est celle du processus chimique non inhibé, engendrant un solide exempt de tout adsorbat et libérant le produit volatil de décomposition dans des conditions telles que sa diffusion ne devienne pas le processus à vitesse déterminante. Pour satisfaire à toutes ces conditions, il suffit d'opérer sous vide. L'examen de la décomposition de diverses variétés cristallines d'hydrates d'alumine a révélé la nature et l'importance des perturbations cinétiques (auto-inhibition, diffusion de la vapeur d'eau à travers un gaz inerte) entraînées par des conditions opératoires autres que le vide. Cette étude apporte également des éléments d'information sur les solides engendrés par la déshydratation.

La décomposition thermique des hydrates d'alumine donne naissance à des solides poreux dont les caractères se modifient progressivement pendant toute la durée du traitement. Les études faites dans notre laboratoire [1] ont précisé les évolutions de composition, de structure et de texture de ces solides en fonction du traitement de déshydratation. Mais la connaissance de ces évolutions ne saurait à elle seule conduire à des conclusions définitives sur le mécanisme exact des transformations. Une étude cinétique peut apporter des précisions à ce sujet et doit, en tout cas, permettre de rejeter certaines des interprétations proposées.

L'analyse des transformations solide $\rightarrow$ solide + gaz comme de toute transformation concernant un mélange réactionnel fluide-solide est toujours délicate. Il faut redouter que le produit volatil libéré réagisse avec la phase solide engendrée dans le processus examiné. Dans le cas présent cependant, cette éventualité n'est pas à envisager puisque les résultats antérieurs du laboratoire [1] ont montré l'identité de l'évolution (et du solide en résultant) aussi bien pour la déshydratation sous vide poussé qu'à pression ordinaire, la décomposition étant toutefois plus lente à la pression ordinaire que sous vide. Cela n'est pas surprenant puisque les solides engendrés ont une texture poreuse et qu'une pression d'un gaz quelconque ralentit considérablement la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau dans les pores.

Il faut évidemment s'attendre à des difficultés particulières dans l'étude cinétique de telles transformations. Ainsi, le processus de diffusion peut être le plus lent et imposer sa vitesse à la réaction chimique. D'autre part, le gaz présent, s'il est adsorbé par la surface réactionnelle, exerce un effet inhibiteur qui peut perturber profondément les caractères de l'évolution. La seule solution capable de surmonter tous ces obstacles, consiste à étudier la réaction sous vide élevé en mettant en œuvre des moyens de pompage assez puissants.

La déshydratation d'un solide entraînant une diminution de la masse des réactifs, il est logique et commode d'utiliser la méthode thermogravimétrique pour suivre l'évolution du phénomène. L'enregistrement continu des pertes de poids en fonction du temps lors de chauffages isothermes fournit tous les éléments nécessaires à l'analyse cinétique à condition que la thermogravimétrie soit effectuée avec un appareillage permettant à la fois l'emploi d'un vide poussé et l'enregistrement précis de variations de masse en fonction du temps.

Les mesures ont porté jusqu'ici sur les deux hydrates d'alumine les plus importants, l'hydrargillite et la boehmite. Ils se présentent tous les deux sous forme de poudres blanches cristallisées, en grains tamisés de l'ordre de 100 microns de diamètre pour l'hydrargillite et d'environ 50 microns pour la boehmite.

L'hydrargillite est un trihydrate qui, dans certaines conditions de traitement [1] se décompose en deux étapes distinctes. Chauffé sous vide en-dessous de 250° C il ne perd que les cinq sixièmes de son eau de constitution en donnant naissance à un solide microporeux qui correspond à peu près à la composition 2 Al_2O_3, H_2O. Les diagrammes de diffraction X de ce solide montrent la présence d'une phase boeh-

mite et il faut recourir à la diffraction électronique pour déceler la présence d'une phase anhydre. Il est nécessaire d'employer des températures plus élevées pour pousser la décomposition jusqu'à l'alumine anhydre (mélange d'alumines êta et kappa prime) ([2]).

La boehmite cristallisée ([3]) a pour formule Al_2O_3, 1,25 H_2O. Entre 150° C et 300° C l'excédent d'eau sur la formule stoechiométrique s'élimine très rapidement sous vide en donnant un solide de formule Al_2O_3, H_2O. La décomposition de ce monohydrate ne commence que vers 400° C et aboutit directement à l'alumine anhydre êta.

Les études cinétiques ont été réalisées avec la balance à équilibrage magnétique ([4]), qui offre l'avantage de pouvoir travailler sous vide ou sous pression réduite. Seule elle répond aux exigences définies précédemment. Elle permet de plus l'inscription continue des pertes de poids par enregistrement potentiométrique. Cependant les difficultés opératoires sont nombreuses. La température doit être connue avec précision et maintenue rigoureusement constante. A cet effet un thermocouple platine-platine rhodié, est placé dans la nacelle porte-échantillon au sein du réactif et, associé à un potentiomètre, permet d'apprécier le dixième de degré centigrade La liaison au fléau de la balance est assuré par des fils excessivement fins, sans torsion ni rigidité. Un four à résistance maintient un chauffage isotherme de l'échantillon, grâce à un thermomètre à contact jusqu'à 300° C (hydrargillite), et au-delà (boehmite) par un régulateur dilatométrique (four CHEVENARD, type CT_2). Il faut prendre des précautions lors de la mise en température du réactif car celui-ci a tendance à être projeté hors de la nacelle. On remédie à cet inconvénient en plaçant un léger tampon de laine de verre au-dessus du produit. L'ensemble de ce dispositif s'avère satisfaisant et les résultats obtenus sont rigoureusement reproductibles avec une précision de ± 0,5 %.

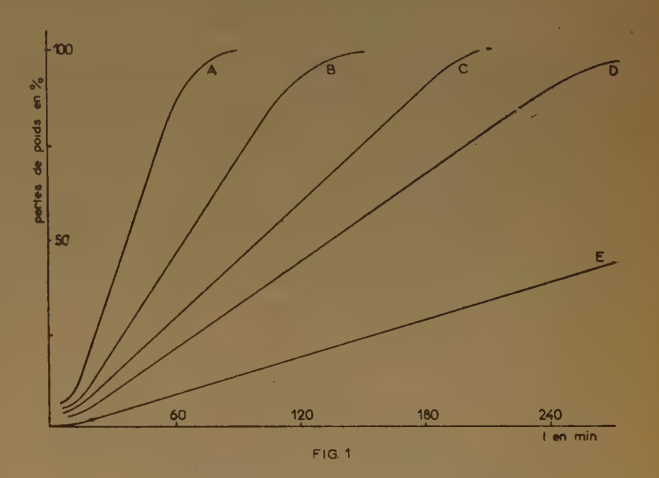
Le poids des échantillons d'hydrargillite est de 95 milligrammes environ, la perte enregistrée étant voisine de 26,5 mg. (2 Al_2O_3, H_2O). Les expériences ont été faites entre 180° C et 245° C, intervalle de température dans lequel il est possible de suivre le phénomène avec précision, les vitesses restant parfaitement mesurables.

Le poids des échantillons de boehmite est de l'ordre de 180 mg correspondant à une perte totale de 30 mg environ. La déshydratation a lieu à des vitesses mesurables entre 440° C et 540° C.

Résultats.

La figure 1 représente les courbes de perte de poids de l'hydrargillite en fonction du temps, réalisées sous un vide de 10^{-3} mm de mercure.

On remarque, qu'après une période initiale due pour une faible part à la mise en température du produit et essentiellement à la formation des germes, la réaction atteint une *vitesse constante* à laquelle elle satisfait presque jusqu'à son terme. A la fin de l'évolution cette vitesse diminue progressivement. Dans l'intervalle de température considéré, la période initiale à vitesse croissante est relativement longue et concerne souvent plus de 10 % de l'évolution totale.



Déshydratation de l'hydrargillite sous vide.

A : 243° C. - B : 235°C. - C : 226° C. - D : 215° C. - E : 206° C

Lorsque la température est supérieure à 245° C la période à vitesse croissante n'est plus observée, ce qui suffit à révéler un changement de mécanisme réactionnel. D'ailleurs, dès 250° C sous vide poussé, la déshydratation de l'hydrargillite conduit à un solide de composition chimique, de structure et de texture différentes de celles du produit obtenu au terme de l'évolution étudiée ici.

Dans le même intervalle 180° C-245° C, nous avons réalisé les mêmes essais sous de faibles pressions de vapeur d'eau. Les vitesses sont beaucoup plus faibles que dans le cas précédent mais elles sont toujours constantes pendant la majeure partie de l'évolution.

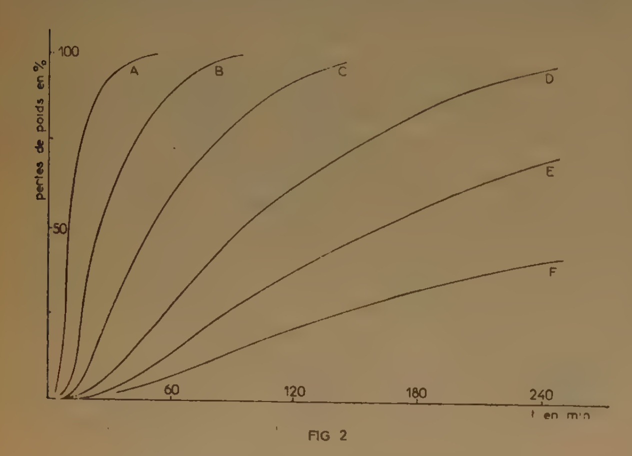
La figure 2 représente les courbes de perte de poids de la boehmite en fonction du temps, les échantillons étant maintenus sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. La période d'induction est assez courte, la vitesse de réaction atteint bientôt sa valeur maximum et diminue ensuite progressivement jusqu'à l'obtention de l'alumine anhydre êta.

Les résultats d'essais de décomposition en présence de vapeur d'eau sont encore trop peu nombreux pour qu'il soit dès maintenant possible de préciser l'effet de ce gaz sur la dissociation de la

boehmite. Il semble cependant qu'un ralentissement de la vitesse de décomposition s'observe comme pour l'hydrargillite.

Discussion.

Le fait remarquable de la dissociation de l'hydrargillite est l'existence de cette vitesse constante qui correspond à un *ordre nul*. Cette réaction d'ordre zéro est la principale responsable de la formation du solide microporeux titrant environ 2 Al_2O_3, H_2O. Le tableau ci-après précise les valeurs des vitesses spécifiques (mg min.$^{-1}$ pour 1 gramme d'hydrargillite) à différentes températures T (° C) et pressions *p* (mm Hg).



Déshydratation de la boehmite sous vide.
A : 542° C. - B : 512° C. - C : 498° C. - D : 488° C. - E : 470° C. - F : 442° C

T	10^{-3}	4,5	15
188	0,133		
206	0,420		
215	0,900	0,126	
226	1,612	0,463	0,150
235	2,800	1,260	0,463
242	—	2,340	—
243	4,160	—	1,187

Par application de la loi d'Arrhenius nous obtenons les énergies apparentes d'activation suivantes :

31 *k*C 56 *k*C 63 *k*C

La présence de quantités croissantes de vapeur d'eau provoque une élévation progressive de l'énergie apparente d'activation. Le produit de la réaction exerce donc bien une inhibition sur l'évolution qui lui donne naissance.

L'étude de la vitesse de déshydratation de la boehmite faisant intervenir un ordre positif, nous nous sommes inspirés de récents travaux de Gregg et ses collaborateurs (5) afin de déterminer cet ordre de réaction. Pour ce faire, nous avons porté sur la figure 3, $\alpha^{1/3}$ en fonction du temps, α étant le taux de dissociation de la boehmite. La relation linéaire entre ces grandeurs démontre la validité de l'équation cinétique :

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k\ \alpha^{2/3}$$

L'ordre de la réaction dans l'intervalle de température considéré est ainsi de 2/3.

Le tableau suivant donne les valeurs de vitesse spécifique (min.$^{-1}$) aux différentes températures :

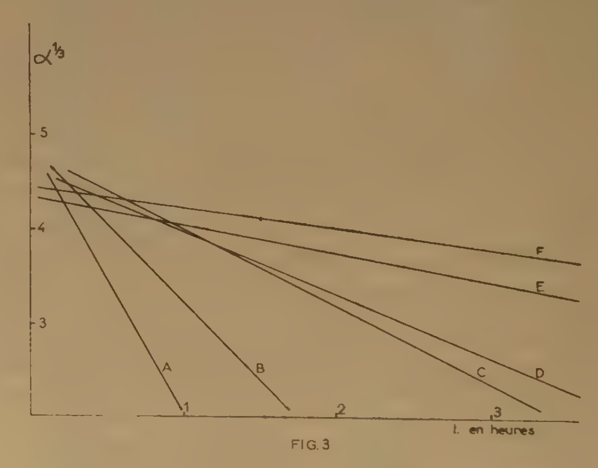
T°C :	442	470	488	498	512	542
k :	0,0418	0,126	0,258	0,363	0,572	1,738

Ces valeurs nous fournissent une énergie apparente d'activation de 42 kC pour la réaction :

$$\text{Boehmite}_{(c)} \longrightarrow \text{Alumine êta}_{(c)} + H_2O_{(g)}$$

Conclusions.

Les travaux cinétiques sur la dissociation d'un solide monophasé libérant un gaz et engendrant une seule phase solide n'ont été que très rarement réalisés dans les conditions opératoires citées plus haut.



A : 542° C. - B : 512° C. - C : 498° C. - D : 488° C.
E : 470° C. - F : 442° C

L'effet inhibiteur de la vapeur d'eau mis en évidence ici suffit à lui seul à montrer l'intérêt d'opérer sous vide poussé. C'est ce qu'avait déjà signalé Gregg et ses collaborateurs en étudiant la déshydratation de la brucite (5), puis la décarbonatation de la calcite

et de la magnésite [6]. Ces auteurs ont trouvé que l'ordre de ces trois réactions est, au-delà de la période à vitesse croissante, d'environ deux tiers. La dissociation de la boehmite obéit manifestement à la même loi cinétique et doit relever d'un mécanisme analogue.

Par contre, l'ordre nul qui régit la plus grande part de la déshydratation — du reste incomplète — de l'hydrargillite, peut impliquer un mécanisme très différent. Les résultats antérieurs doivent être rapprochés de ce comportement cinétique très anormal. Les solides engendrés à partir de cet hydrate d'alumine présentent des caractères de structure et de texture très distincts de ceux des solides obtenus par dissociation de la boehmite. L'alumine êta provenant directement de la boehmite est relativement bien cristallisée, avec une surface spécifique assez limitée. Au contraire, le solide constituant le terme d'une déshydratation partielle (80 % environ) de l'hydrargillite n'est certainement pas monophasé. Aux côtés d'une phase boehmite donnant des raies fines à la diffraction X malgré la très grande surface spécifique du solide, existe de l'alumine anhydre non identifiable. L'identification n'est possible qu'en déshydratant complètement par chauffage prolongé à 400° C au moins, et l'on constate la présence de deux variétés d'alumine anhydre, l'alumine êta et l'alumine kappa prime toutes deux très mal organisées.

Il est encore trop tôt pour tenter d'avancer une explication sur les bases de tels rapprochements, mais il paraît plausible d'envisager dès maintenant que le mécanisme des transformations d'un solide dissociable dépend essentiellement des phases en présence et de l'état d'organisation du solide engendré.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Blanchin, Imelik, Prettre. — *C. R.*, 1951, **233**, p. 1029. Prettre, Imelik, Blanchin, Petitjean. — *Z. Angew. Ch.*, 1953, **65**, p. 549.

(2) Blanchin, Imelik, Prettre. — *C. R.*, 1953, **236**, p. 1025.

(3) Imelik, Petitjean, Prettre. — *C. R.*, 1953, **236**, p. 1278.

(4) Charles Eyraud et Ivan Eyraud. — *Cat. Exp. Soc. Fr. Phys.*, 1953, p. 163.

(5) Gregg et Razouk. — *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 36.

(6) Gregg, Gritton et Winsor. — *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, p. 63.

DISCUSSION

M. Goton donne les précisions suivantes sur les énergies d'activation de la dissociation thermique de la boehmite :

Pression (en mm de mercure) ...	10^{-3}	4,5	12
E (en kilocalories)	42	55	72

CROISSANCE CRISTALLINE IRREVERSIBLE — FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES INTERVENANT DANS L'ÉVOLUTION DES MICROCRISTAUX D'HYDROXYDE DE NICKEL

par Mlle O. BAGNO et Mme J. LONGUET-ESCARD

(Laboratoire central des services chimiques de l'Etat)

SOMMAIRE

Les particules primaires d'hydroxyde de nickel fixent, par adsorption sur leurs faces, au moment de leur précipitation, un excès d'ions Ni^{++}. La charge positive qui en résulte est neutralisée par des anions dont la nature dépend du milieu électrolytique. Cette double couche ionique conditionne la croissance ultérieure des cristallites, qui s'opère en deux stades. Pendant le premier stade, les particules primaires s'accolent par leurs faces (001) en emprisonnant les deux sortes d'ions adsorbés. Le deuxième stade dépend de la nature de l'anion et du milieu électrolytique : quand le pH est inférieur à 8, les ions Cl^- ou NO^{3-} se désorbent en entraînant leur équivalent de Ni^{++}, et les deux faces accolées se soudent, conduisant à des cristallites plus grands. En milieu plus alcalins, les mêmes anions s'échangent contre les groupes OH^- de la solution.

Les précipités d'hydroxyde de nickel obtenus par addition progressive d'une base à un sel de nickel (chlorure ou nitrate) subissent une évolution au cours du temps, lorsqu'on les abandonne au contact d'électrolytes.

Les précipités lavés par centrifugation jusqu'à disparition de la base libre et abandonnés dans l'eau distillée, évoluent d'un état floculé vers une peptisation qui est complète au bout d'environ 48 heures (1). A ce stade, la suspension est translucide ; elle devient lentement opalescente à la température ordinaire : les germes primaires très fins qui, à l'origine, sont constitués de particules hexagonales plates de 100 Å de diamètre et d'une dizaine d'Å d'épaisseur, se développent au cours du temps. Ils forment, au bout de 50 jours environ, des cristaux hexagonaux de 1.000 Å de diamètre et d'une ou deux centaines d'Å d'épaisseur. Ces chiffres nous ont été donnés par les observations faites à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique (2).

L'évolution est accélérée si le vieillissement a lieu à plus de 20°. Sa vitesse est également modifiée par la nature des électrolytes présents : une injection de CO_2 dans les suspensions stoppe l'évolution des cristaux,

Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre une étude systématique du milieu de vieillissement, ce milieu étant aussi bien défini que possible. Les lavages des précipités étant nécessairement très longs (les suspensions devenant de plus en plus difficiles à centrifuger, à mesure qu'on enlève l'excès d'électrolyte), il nous a fallu renoncer à ces lavages, de façon à éviter que le premier stade de l'évolution se passe dans un milieu constamment variable et mal défini. Nous avons donc été conduits à étudier le vieillissement des germes de $Ni(OH)_2$ maintenus au contact de leurs eaux-mères.

Dans tous les cas, nous nous sommes placés dans des conditions de préparation où il ne se forme pas de sels basiques : les diagrammes de rayons X nous ont en effet permis de vérifier que nous avions toujours des précipités d'hydroxyde de nickel.

Une étude plus approfondie, faite par ailleurs à l'aide des rayons X, a montré que la croissance des cristallites ne se fait pas par apport d'atomes, mais par accolement de petits cristallites qui fusionnent. On peut suivre de cette manière l'accroissement de l'épaisseur des plaquettes formées au cours du temps (3). Ce mode de croissance par fusionnement était d'ailleurs déjà suggéré par les expériences de BERGER (4).

Méthode expérimentale.

Nous avons préparé $Ni(OH)_2$ en ajoutant progressivement une base 2 N à un sel de nickel 0,2 N (chlorure ou nitrate). Pendant toute la durée de l'opération, le précipité est agité mécaniquement à l'abri de l'air et sous barbotage d'azote. Dans ces conditions, à tous les stades de vieillissement, les diagrammes de rayons X étaient ceux de l'hydroxyde de nickel.

Les précipités obtenus à partir de quantités croissantes de base étaient abandonnés dans leurs eaux-mères. Les modifications subies au cours du temps ont été contrôlées par des dosages de la base libre et des ions en présence dans les eaux-mères.

Ces dosages nous ont permis de reconstituer par différence la composition de la phase solide : ceci revient à admettre que la liqueur d'imbibition a la même composition que la liqueur prélevée par centrifugation. L'analyse directe de la phase solide s'avère en effet impossible, en raison des modifications apportées par les lavages.

A chaque stade du vieillissement, nous avons fait un diagramme de diffraction de rayons X sur un échantillon du solide, séché à froid sur la potasse.

Précipitation par la soude.

Nous avons mesuré les pH des suspensions en fonction des quantités de NaOH ajoutées et du temps de séjour des précipités dans les eaux-mères.

Soit R le rapport de la quantité de base versée à la quantité stoechiométrique, les courbes de la figure 1 donnent les variations des pH en fonction de R pour les différents degrés de vieillissement. La courbe supérieure, obtenue immédiatement après la précipitation, reproduit celle de BRITTON [5]. Par contre, dans le domaine de $R < 1$, les courbes évoluent avec le temps et tendent vers une courbe limite presque horizontale jusqu'à $R = 1$. Pour $R > 1$, les variations de pH avec le temps sont très faibles.

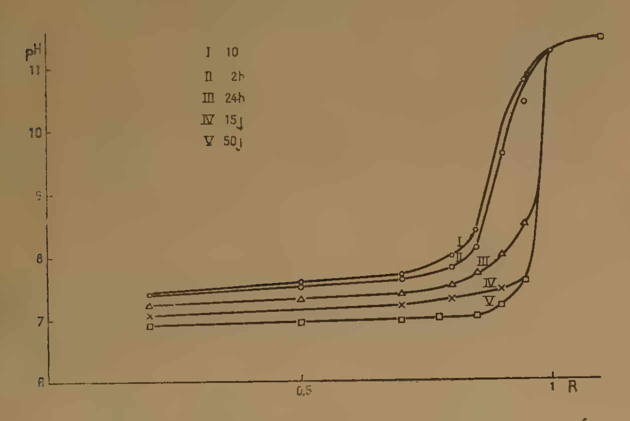


Fig. 1. — Variations des pH en fonction de R pour les différents degrés de vieillissement.

Les pH indiquent donc deux domaines distincts de vieillissement, celui de $R < 1$ et celui de $R > 1$.

a) *Domaine de $R < 1$* [6]. — La courbe de BRITTON (I, fig. 1) semblait indiquer que le pH de l'hydroxyde stoechiométrique était de 11. En réalité, son évolution avec le temps montre que la précipitation laisse subsister un léger excès de soude libre, qui disparaît avec le vieillissement, le pH définitif de l'hydroxyde étant voisin de 7. L'étude de l'évolution de la composition des eaux-mères montre que la teneur en ions Na^+ ne varie pas ; par contre, la concentration en ions Ni^{++} et en ions Cl^- croît avec le temps, l'accroissement en ions Cl^- étant d'ailleurs équivalent à l'accroissement en ions Ni^{++}. Le précipité a donc entraîné un excès de $NiCl^2$, qui n'est libéré que lentement au cours du vieillissement. La composition du précipité, calculée à partir de celle des eaux-mères, peut être représentée par la formule $(1 - x)$ $[Ni(OH)^2]$ x $NiCl^2$, x étant variable en fonction du temps pour un R donné.

La figure 2 représente les variations de x pour $R = 0{,}8$ et $R = 0{,}9$. On voit que le retour dans la phase liquide du $NiCl^2$ entraîné est assez rapide le premier jour, puis le phénomène se ralentit, et le rétablissement de la composition normale peut durer plusieurs mois à la température ordinaire. Il faut souligner que l'excès x de $NiCl^2$ dans le précipité correspond à un phénomène *d'adsorption*. Cette affirmation est basée sur les trois observations suivantes :

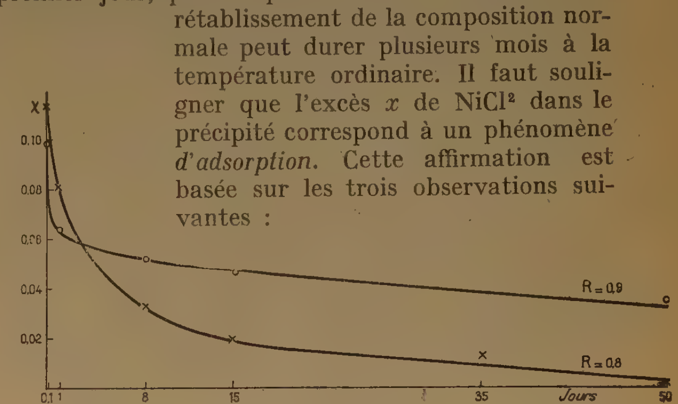


Fig. 2. — Variations de x pour $R = 0{,}8$ et $R = 0{,}9$.

1° comme nous l'avons signalé au début, les diagrammes de diffraction sont incompatibles avec l'existence de sels basiques. Ils indiquent, pour les particules microcristallines du précipité, la structure bien connue de $Ni(OH)^2$;

2° l'évolution de la largeur des raies de diffraction, au cours du vieillissement, montre un parallélisme étroit entre l'accroissement de la dimension des particules monocristallines et la décroissance de x. On peut dire que l'excès de $NiCl^2$ décroît en même temps que la surface spécifique des cristallites ;

3° lorsqu'on récupère la substance solide par évaporation d'une suspension à un stade de vieillissement donné, les particules individuelles s'accolent par leur faces 001, et donnent lieu à des empilements que révèle un phénomène d'interférence intercristalline caractéristique. La forme de ces interférences indique l'emprisonnement, entre les facettes des cristallites empilés, de couches minces d'impuretés. Ce phénomène particulier variant avec la valeur de x, on en conclut qu'il est lié à l'adsorption de

l'excès de $NiCl^2$, et que cette adsorption est localisée sur les faces (001).

Ces trois observations permettent de suggérer le mécanisme qui joue dans la croissance cristalline : au moment de leur formation, les particules microcristallines du précipité entraînent sur leurs faces (001) un excès d'ions Ni^{++}. La charge positive, communiquée par cet excès aux particules, apparaît d'ailleurs directement dans l'électrodialyse des suspensions. Cette charge est neutralisée par son équivalent en ions Cl^- ; ces derniers sont facilement dissociés en milieu dilué, et créent une charge négative diffuse. C'est probablement cette double charge ionique, et les forces d'attraction à grande distance qu'elle crée, qui sont responsables de l'orientation partielle, puis de l'accolement entre les particules qui se soudent dans la suspension. En effet, on ne pourrait pas expliquer les vitesses de croissance observées en supposant que seul le mouvement brownien provoque cette orientation et cet accolement.

La croissance doit comporter deux stades. Tout d'abord deux ou plusieurs particules s'accolent par leurs faces (001) en emprisonnant la double couche ionique. On peut dire que les empilements constatés sur la substance séchée (ou sur des gels très concentrés) (3) décrivent ce qui se passe au cours de ce premier stade. Au deuxième stade, la couche ionique emprisonnée se désorbe, ce qui provoque l'orientation complète et la soudure des deux éléments accolés.

A côté de ce mécanisme, la disparition de la soude libre suggère un deuxième phénomène : l'échange des ions OH^- contre les ions Cl^- adsorbés. Dans le domaine de $R<1$, ce mécanisme joue un rôle secondaire ; il devient prépondérant dans le domaine de $R>1$.

b) *Domaine de* $R>1$. — Les quantités de soude utilisées sont supérieures à la quantité stoechiométrique. Dans les eaux-mères surnageant le précipité en évolution, on dose la soude libre et les ions Cl^-. La figure 3 donne, en fonction du temps, la diminution de la concentration en ions OH^-, et l'augmentation de la concentration en ions Cl^-. On voit que les deux catégories de points se placent sensiblement sur une même courbe. Il y a donc déplacement d'ions Cl^- entraînés au moment de la précipitation, par les ions OH^- de la soude en excès.

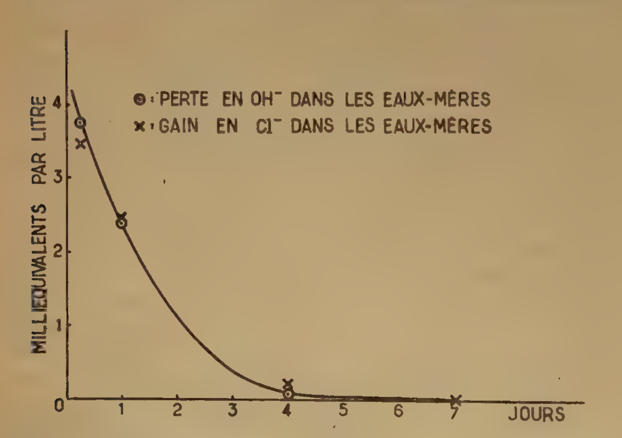


Fig. 3. — Diminution de la concentration en ions OH^- et augmentation de la concentration en ions Cl^-, en fonction du temps (eaux-mères pour $R = 1{,}1$).

La figure 4 donne les variations de x pour trois valeurs de R : x représente, comme précédemment, l'excès de $NiCl^2$ adsorbé sur les cristallites. Comme dans le cas de $R<1$, la décroissance de x est rapide dans les premières 24 heures, puis lente au-delà. Il y a pourtant deux différences essentielles : 1° la valeur initiale de x est environ dix fois plus petite dans le cas de $R>1$ que pour $R<1$; il faut supposer que le premier échange est quasi instantané.

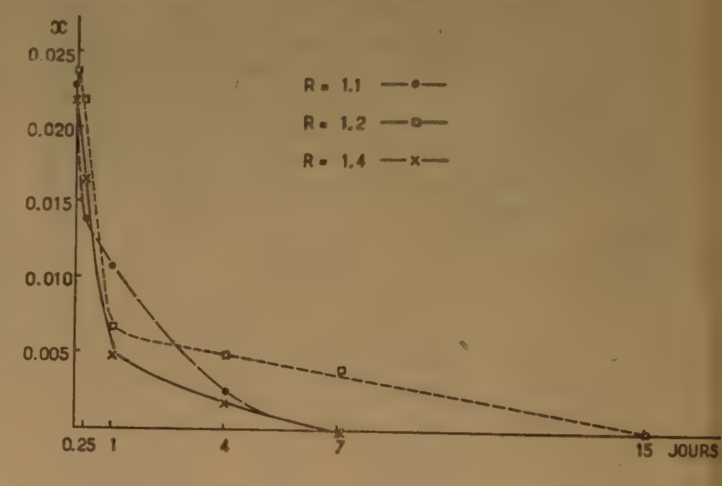


Fig. 4. — Variations de x pour trois valeurs de $R>1$.

2° La croissance des dimensions cristallines n'est plus parallèle à la décroissance de x : une certaine croissance se manifeste dans les premières 24 heures. Après quoi l'échange OH^- contre Cl^- a lieu sans que les cristallites se soudent. Il faut croire qu'à la suite de l'échange OH^- contre Cl^-, les couches de $Ni(OH)^2$ formées à la place des couches du $NiCl^2$ emprisonné ne se réorganisent que partiellement en des couches de structure normale, pouvant unir les deux cristallites accolés (ce qui a probablement lieu au début de l'échange). Le reste du $Ni(OH)^2$ formé ne se réorganise pas, et conserve le caractère d'« impureté » adsorbée. L'effet d'emprisonnement de ces couches d'« impuretés » entre les faces (001) des particules accolées est parfaitement visible sur les diagrammes de rayons X de la substance séchée (3). Notons que ces éléments de $Ni(OH)^2$ adsorbé sont décelables chimiquement : les ions OH^- qui les constituent sont à leur tour *échangeables contre le*

Cl (aucun échange OH^- contre Cl^- n'a lieu sur les hydroxydes complètement vieillis). Les précipités peu vieillis sont donc des échangeurs d'anions, de capacité d'échange proportionnelle à x. Notons toutefois que le remplacement de OH^- des couches adsorbées, par Cl^-, se fait plus difficilement que le remplacement inverse. Cet échange d'anions s'observe aussi bien sur les suspensions dispersées, que sur les produits séchés et lavés ; or ceux-ci ne se redispersent pas dans les solutions d'échange, ce qui montre que les anions diffusent facilement à travers les agrégats solides.

Précipitation par des mélanges de NaOH et CO^3Na^2.

Nous avons vu que l'absorption de gaz carbonique par les suspensions d'hydroxyde de nickel arrête la croissance cristalline. Pour mieux préciser le

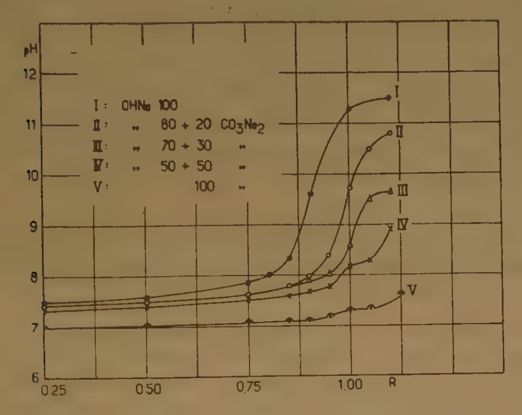


Fig. 5. — Valeurs des pH mesurés immédiatement après précipitation pour différents mélanges alcalins.

rôle de l'ion CO^{3--}, nous avons étudié l'évolution des hydroxydes précipités par des mélanges, en proportions variables, de NaOH et CO^3Na^2. Les concentrations utilisées étaient ici encore de 0,2 N pour $NiCl^2$ et 2 N pour le mélange alcalin. Dans ces conditions, pour tous les précipités obtenus à partir de mélanges alcalins contenant moins de 50 % de CO^3Na^2, les diagrammes de rayons X sont ceux de l'hydroxyde de nickel : on peut donc admettre qu'il ne se forme pas de carbonate basique. Toutefois, les mélanges contenant 30 % de CO^3Na^2 et davantage donnent un précipité formé de *couches uniques* de $Ni(OH)^2$ (cristallisation dans deux dimensions). La figure 5 donne, pour les différents mélanges, les valeurs des pH mesurés immédiatement après la précipitation. Les quantités R portées en abscisses représentent ici le nombre d'équivalents du mélange ($NaOH + CO^3Na^2$) rapporté à un équivalent de $NiCl^2$. Les figures 6 et 7 montrent l'évolution du pH avec le temps pour deux mélanges différents. On voit que la variation s'arrête pratiquement au bout de 24 heures. Les points où les différentes courbes se rencontrent (R = 1,30 et R = 1,43) correspondent à la quantité de soude équivalent au nickel contenu dans la solution. La fixation de

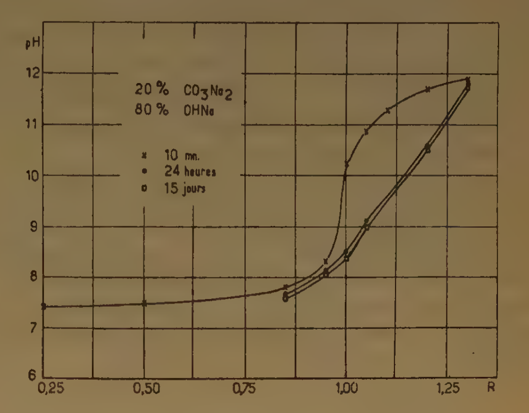


Fig. 6. — Evolution du pH en fonction du temps et de R (mélange de 20 % CO_3Na_2 et de 80 % NaOH).

la soude libre par la phase solide, révélée par les deux figures, correspond à l'échange des ions OH^- de la solution contre les ions CO^{3--} et Cl^- adsorbés sur le précipité. La croissance cristalline, assez sensible durant les premières 24 heures, s'arrête pratiquement au-delà de cette période [7].

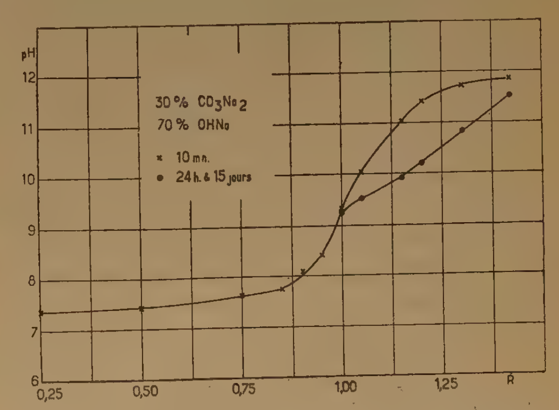


Fig. 7. — Evolution du pH en fonction du temps et de R (mélange de 30 % CO_3Na_2 et de 70 % NaOH).

Effet de l'ébullition.

L'ébullition dans l'eau distillée des précipités peu vieillis et lavés produit des effets rapides mais différents suivant la nature de l'anion adsorbé.

1° Dans le cas où l'anion des couches adsorbées est principalement le chlore, l'ébullition désorbe le $NiCl^2$ en excès et produit un grossissement rapide

des cristallites : l'ébullition ne fait, dans ce cas, qu'accélérer le processus normal de vieillissement.

2° Les couches formées avec des ions CO^{3--} ne se désorbent pas à froid en l'absence de soude libre dans le liquide surnageant ; l'ébullition provoque une décomposition partielle de ces couches, avec dégagement de CO^2. Cette décomposition s'accompagne d'une croissance des épaisseurs des cristaux, mais celle-ci est limitée. Les couches adsorbées résiduelles se répartissent régulièrement et donnent lieu à un curieux effet de surstructure.

3° Dans les couches formées avec les anions OH^-, l'ébullition décompose également ces couches, mais sans produire de soudure entre les particules empilées adjacentes. Celles-ci se dispersent et perdent la propriété de s'associer par les faces (001) : la croissance des cristaux est, dans ce cas, définitivement arrêtée.

Conclusion.

I. Les précipités d'hydroxyde de nickel entraînent, au moment de leur formation, un léger excès de cations Ni^{++} adsorbés à la surface des germes cristallins. La charge positive est compensée par des anions, dont la nature dépend du milieu électrolytique environnant.

II. La double couche d'ions adsorbés joue le rôle déterminant dans la croissance des cristallites, cette croissance se faisant par fusionnement.

III. Nos expériences suggèrent un mécanisme de croissance à deux stades :

a) accolement des particules par les faces (001) sous l'effet de la double couche ionique emprisonnée entre les particules accolées ;

b) désorption de la double couche, avec réarrangement et soudure des cristallites accolés.

IV. Le deuxième stade ne se produit que lorsque le milieu est favorable à la désorption des ions des deux signes : c'est le cas où l'anion est Cl^- ou NO^{3-}, en présence d'un milieu non alcalin et ne contenant pas d'ions CO^{3--}. En présence d'un excès d'alcali, les anions mobiles sont remplacés par les OH^- de la solution, et le deuxième stade de croissance est inhibé. La recristallisation de la substance est alors conditionnée par le réarrangement des couches de $Ni(OH)^2$ adsorbé, avec leur incorporation dans la structure. Ce réarrangement n'est que partiel, une partie notable de $Ni(OH)^2$ provenant de l'échange, reste à l'état d'impureté adsorbée, s'opposant à la croissance ultérieure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Longuet-Escard et O. Bagno. — *Comptes rendus Acad. Sc.*, Paris, 1951, t. **232**, p. 1205.
(2) O. Bagno, J. Longuet-Escard et A. Mathieu-Sicaud. — *Comptes rendus Acad. Sc.*, Paris, 1951, t. **232**, p. 1350.
(3) J. Longuet-Escard et J. Méring. — Communication à la même réunion.
(4) A. Berger. — *Kol. Zeit.*, 1943, **103**, 185.
(5) H. T. S. Britton. — *Hydrogen ions*, New-York, 1929, p. 254.
(6) O. Bagno. — *Comptes rendus Acad. Sc.*, Paris, 1953, t. **236**, p. 699.
(7) O. Bagno. — *Comptes rendus Acad. Sc.*, Paris, 1953, t. **236**, p. 1275.

DISCUSSION

M. Schwab. — Dans un travail publié récemment (Schwab et Polydoropoulos, *Ztschr. anorg. Chem.*, 1954, **267**), nous sommes parvenus au même résultat que, dans la précipitation de l'hydroxyde de nickel, il se produit une adsorption de chlorure de nickel. Il est intéressant que, dans votre travail, la désorption du chlorure de nickel ait été observée directement. Je voudrais mentionner qu'une action analogue se produit quand le sulfate basique de cuivre se transforme en oxyde sous l'action de la soude libre. Il y aurait à expliquer pourquoi la présence des ions de nickel empêche complètement cette transformation du sulfate basique de cuivre.

M. Imelik. — Les auteurs peuvent-ils donner quelques précisions sur la surstructure que vous observez dans le cas des échantillons d'hydroxydes de nickel qui renferment une quantité plus ou moins importante d'ions CO_3^{--}?

M. Schuit. — Le vieillissement de l'hydroxyde de nickel, d'après l'explication donnée par Mlle Bagno, doit être accompagné d'une diminution du potentiel *(flow potential)*. La double couche diffuse de Gouy doit, en effet, manifester une contraction assez importante. Est-ce que les auteurs ont effectué des expériences concernant les variations du potentiel ?

M. Natta. — Les phénomènes observés par les auteurs sur l'hydroxyde de nickel ne sont probablement pas limités à ce composé ; on peut les trouver dans plusieurs autres cas dans lesquels se forment, par précipitation, des composés qui présentent une structure cristalline par couches. L'hydroxyde de zinc, employé aussi pour la production de catalyseurs, a une activité catalytique qui dépend considérablement de la méthode de préparation et en particulier de l'excès du réactif de précipitation.

Je me demande si les règles normales, employées pour déterminer la solubilité à l'état solide en fonction du diamètre des ions, ne doivent pas être modifiés en nous référant à la structure de la surface limite d'un réseau cristallin.

Les ions chlore et hydroxyle ne peuvent pas se substituer réciproquement de manière isomorphe dans un réseau cristallin (contrairement aux ions fluor et hydroxyle), parce que l'ion chlore a un diamètre beaucoup plus grand que celui de l'hydroxyle.

Toutefois, il est probable que cette règle, qui est valable pour les réseaux tridimensionnels, présente des exceptions pour les réseaux bidimensionnels et que l'on peut admettre une substitution isomorphe des ions chlore aux ions hydroxyle dans la couche réticulaire limite d'une face (001) constituée complètement par des ions hydroxyle.

Cette substitution peut se produire seulement sur cette couche limite. Pour que le grossissement du cristal ait lieu

normalement sur cette couche, il est nécessaire que le chlore soit éliminé, car il ne peut pas être contenu dans un réseau tridimensionnel.

M. Schwab. — Il faut remarquer ici que Feitknecht a fait tout un ensemble d'investigations sur la structure des sels basiques, qui confirment entièrement les opinions avancées par M. Natta.

M. Wilson. — Les auteurs ont remarqué que l'ébullition provoque, dans le cas des précipités formés avec l'ion CO_3, un effet de surstructure. Quelle est la nature de cette surstructure et comment l'a-t-on prouvée ?

Mme Longuet-Escard. — Il s'agit, en réalité, d'une apparence de surstructure. Les effets d'interférence intercristalline observés sur les hydroxydes de nickel insuffisamment vieillis correspondent à un empilement de particules cristallines régulières, avec insertion d'une couche d'ions entre ces particules.

L'effet d'interférence est complexe et se présente sous forme de plusieurs maxima non rationnels (ne pouvant être caractérisés par des indices 0 0 l avec l entier). Il est évident que l'effet doit se confondre avec celui d'une surstructure dans le cas où toutes les particules empilées ont la même épaisseur. En fait, dans le cas des couches formées avec des ions CO_3^{--} et partiellement décomposés ensuite par l'ébullition, on observe des empilements de particules à faible fluctuation d'épaisseur ; dans ce cas, le diagramme de diffraction, sans être celui d'une surstructure exacte, se rapproche de ce que l'on observerait avec une surstructure. On observe plusieurs réflexions qui ne sont pas réellement rationnelles, mais n'en sont pas très éloignées.

APPLICATION DES MÉTHODES QUANTITATIVES DE DIFFRACTION A L'ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE CROISSANCE CRISTALLINE DANS L'HYDROXYDE DE NICKEL

par Mme J. LONGUET-ESCARD et J. MÉRING
Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat.

Les particules primaires d'hydroxyde de nickel s'accolent par leurs faces (001), en emprisonnant les ions des deux signes adsorbés sur ces faces (1). Les calculs effectués à partir des données de la photométrie de la diffraction des rayons X, conduisent à la détermination précise de la répartition des épaisseurs des particules primaires ; on peut suivre l'évolution de cette répartition en fonction de la durée du vieillissement des sols. La connaissance de cette répartition permet alors de calculer à partir de la forme des réflexions (00*l*), l'épaisseur de la couche ionique emprisonnée, et d'en tirer des conclusions sur sa forme structurale.

L'étude du mécanisme de la croissance des cristallites d'hydroxyde de nickel ([1]) est en grande partie basée sur les données des rayons X. Dans la présente communication, nous allons essayer de justifier les conclusions de cette étude. Nous donnerons, par la même occasion, un exemple des données quantitatives que l'on peut tirer d'une photométrie précise des diagrammes de rayons X, dans le cas d'un corps formé de particules de taille colloïdale.

Caractères généraux des diagrammes d'hydroxyde de nickel.

L'hydroxyde de nickel possède la structure hexagonale bien connue dite « brucitique » (structure de $Mg(OH)^2$). Le diagramme normal caractéristique de cette structure ne s'observe toutefois, dans les conditions de préparation employées par nous ([1]), qu'au terme d'un vieillissement prolongé. Les produits peu vieillis se caractérisent par des réflexions *hkl* diffuses, de largeur variable suivant l'indice, les réflexions *hk*O étant fines. La figure 1 représente l'intensité mesurée de la bande des trois raies 10*l*. La forme de ce type de réflexion est invariante pour un stade de vieillissement donné : elle est la même dans les diagrammes obtenus soit sur une suspension liquide, soit sur la substance solide récupérée par évaporation de cette suspension. Le comportement des réflexions 00*l* est différent : les diagrammes des suspensions montrent une réflexion 001 très diffuse ; à mesure que l'on concentre la suspension, cette réflexion se module, et donne naissance, à l'état sec, à une série irrationnelle de maxima, le terme irrationnel signifiant qu'il est impossible de leur assigner un indice de MILLER entier. La forme de cette série dépend d'ailleurs à la fois de l'humidité de l'atmosphère, et de la nature des anions adsorbés sur le précipité.

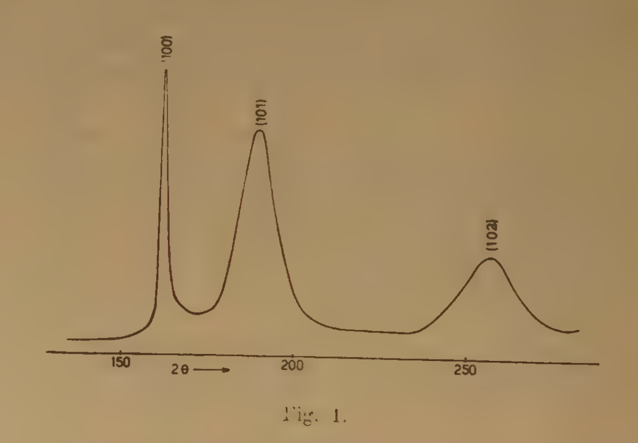


Fig. 1.

Structure du diagramme réciproque (fonction d'interférence).

Afin de mieux décrire ces diagrammes de diffraction, nous allons les transcrire dans le réseau réciproque d'une particule cristalline unique, suivant la méthode énoncée précédemment ([2]). La structure de $Ni(OH)^2$ se prête à cette transformation : les particules sont plates, possédant un diamètre grand par rapport à leur épaisseur (ceci résulte des obser-

vations au microscope électronique ([3]) et de la finesse des réflexions *hk*0). On peut donc admettre que l'intensité diffractée se trouve entièrement concentrée autour de rangées *hkl* du réseau réciproque, définies par les indices *h* et *k* entiers, *l* variant d'une manière *continue*. Notre transformation doit permettre de décrire la variation des fonctions d'interférence $G'_{hk}(l)$ pour chaque rangée, en fonction de *l*. G′ est donné par la formule :

$$G'_{hk}(l) = q \frac{I(\theta)}{[|F|^2_{hk}(l) + |F|^2_{hk}(\bar{l})]} \times \frac{l \sin\theta}{\lambda c}$$

(pour la définition de la fonction G′ et pour toutes les notations employées, voir la référence 2). L'intensité I(θ) est exprimée en unités électroniques ; pour l'obtenir à partir de l'intensité mesurée, il suffit de diviser celle-ci par le facteur de polarisation $(1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta)$, où θ_m est l'angle de réflexion du monochromateur employé. La période *c* de l'hydroxyde de nickel (période le long de l'axe ternaire) est de 4,6 Å. Les valeurs de I(θ) sont supposées se rapporter à une seule bande *hk*, ce qui exige l'élimination d'autres bandes venant se superposer à la bande photométrée. Pour la bande (10*l*), il n'y a pas de difficulté, la seule rangée qui se superpose à celle-ci dans le diagramme de poudre est la rangée (00*l*), dont la contribution est négligeable pour deux raisons :

a) le facteur de structure F(00*l*) est très faible dans tout le domaine de superposition ;

b) le facteur de multiplicité de la rangée (00*l*) est égal à l'unité, alors qu'il est de 6 pour la bande (10*l*). [Pour la bande (11*l*) il faut déduire l'effet superposé de la bande (10*l*)] ; on effectue la correction en extrapolant, dans le domaine de superposition des deux bandes, les résultats du calcul de G′(10*l*) effectué pour le domaine précédant la superposition. Cette extrapolation est facilitée par la constatation de la périodicité de G′(10*l*) le long de la rangée. Le calcul de G′ est gêné par deux circonstances : les facteurs $|F|^2$, calculés d'après la structure idéale, ne sont pas connus avec assez de certitude ; d'autre part, de l'intensité d'une bande, on doit déduire le fond qui, en plus de la faible contribution de la rangée (00*l*), est constitué par la composante incohérente du faisceau diffusé. On effectue les calculs en deux temps. Dans un premier calcul, on se sert de F théorique, et on attribue au fond une valeur constante égale à l'intensité à gauche de (100) (fig. 1). Ce calcul révèle la similitude des maxima centrés sur les nœuds (101) et (102) du réseau réciproque. Le facteur F^2 est alors modifié pour satisfaire à la condition de l'identité des deux contenus :

$$\int_{1-\frac{1}{2}}^{1+\frac{1}{2}} G'_{10}(l)\, dl = \int_{2-\frac{1}{2}}^{2+\frac{1}{2}} G'_{10}(l)\, dl$$

Cette correction du facteur de structure est d'ailleurs sans grand effet sur la forme des maxima de G′(*l*) puisque cette forme dépend de l'allure des variations de $|F|^2(l)$, dans un domaine de *l* relativement restreint, plutôt que de sa valeur absolue. Or, cette allure est peu modifiée par les corrections apportées. Celles-ci ne reviennent principalement qu'à tenir compte des effets de l'agitation thermique. Quant à la correction du fond, elle agit essentiellement sur la forme de G′ dans la région des minima : cette correction s'effectue en étendant au domaine des minima la règle de périodicité et de symétrie par rapport aux points $l = 1$, $l = 2$, etc., constatée dans la région des maxima. L'opération consiste à n'étendre la valeur constante du fond que jusqu'au minimum situé à $l = \frac{1}{2}$. On recalcule les fonds successifs pour les points $l = \frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, etc., en appliquant la condition de symétrie et de périodicité. En résumé, le premier calcul révèle la périodicité de la fonction $G'_{10}(l)$; les corrections permettent ensuite d'en préciser la forme exacte. Ainsi les aspects bien différents des réflexions (101) et (102) sur le diagramme (fig. 1), se traduisent par des formes identiquement répétées dans le diagramme réciproque. Une fois en possession de cette forme, il est possible de l'étendre à toutes les valeurs de *l* de la rangée (10*l*), et de les utiliser comme corrections dans le calcul de la forme de (11*l*). Cette opération nous a conduits à constater l'identité de $G'_{11}(l)$ et de $G'_{10}(l)$. Il y a donc lieu d'admettre que toutes les rangées (*hkl*) à l'exception de la rangée 00*l* sont identiques entre elles. Cette identité est d'ailleurs facile à constater en reconstituant un diagramme de poudre à partir de cette structure des rangées, et en le comparant au diagramme expérimental. Nous avons appliqué la méthode de calcul de $G'_{hk}(l)$ à quatre hydroxydes provenant de la même préparation, mais ayant subi des vieillissements différents : vieillissements de un jour, huit jours et quinze jours à la température normale, et vieillissement accéléré par l'ébullition. Nous avons utilisé les données de la photométrie sur des diagrammes obtenus avec la radiation Kα du cuivre monochromatisée, dans une chambre à vide, à grande résolution. Les intensités mesurées ont été corrigées pour l'absorption et l'incidence sur l'émulsion photographique. Les valeurs de $G'_{hk}(l)$, calculées d'après ces données, sont portées sur la figure 2, qui représente une période. Pour chaque échantillon, le facteur de normalisation *q* a été calculé par la condition :

$$\int_{l}^{l+1} G'_{hk}(l)\, dl = 1$$

La rangée 00*l* n'est accessible que dans le domaine de *l* compris entre 0 et environ 1,7 : c'est le domaine

central du diagramme, au-delà duquel les superpositions des autres bandes et la faible valeur de F(00l) ne permettent aucune mesure. Ce domaine comprend celui de la diffusion aux petits angles et de la réflexion 001. En opérant la transcription dans le réseau réciproque sur le diagramme donné par une suspension liquide, on constate que la fonction $G'_{00}(l)$ possède dans ce domaine restreint la même structure que les fonctions $G'_{hk}(l)$. Dans ce cas, et dans ce cas seulement, la fonction d'interférence est périodique dans tout l'espace réciproque. Ce n'est plus vrai à l'état sec : la fonction $G'_{00}(l)$, dans le domaine accessible est très différente de $G'_{hk}(l)$. Ses maxima sont, en général, moins diffus, et ne sont pas centrés sur les nœuds du réseau réciproque ; rien ne permet, d'autre part, d'affirmer sa périodicité.

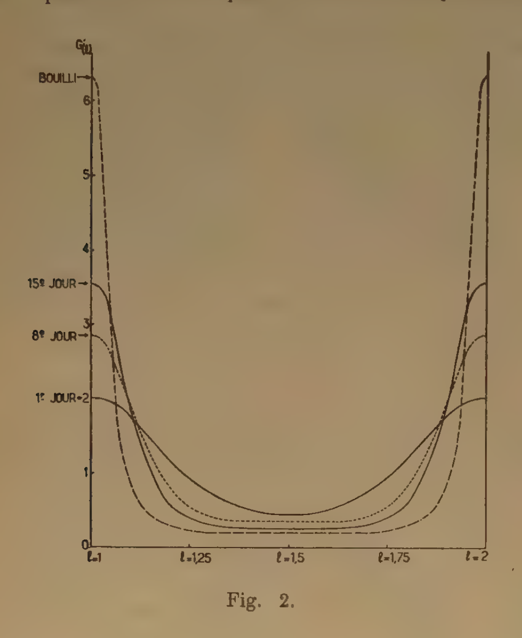


Fig. 2.

Mode d'organisation de la substance.

Les résultats de l'analyse précédente se résument ainsi :

La fonction d'interférence est périodique dans tout le réseau réciproque, à l'exception de la rangée (00l) ; la périodicité est celle du réseau réciproque du cristal de $Ni(OH)^2$ parfait. Il en résulte que les domaines interférents ne sont pas les mêmes pour la réflexion (00l) et pour les réflexions (hkl). Pour ces dernières, ces domaines sont constitués par de petites particules parfaitement cristallisées, mais d'épaisseur très limitée. L'identité des rangées telles que (10l) et (11l) indique l'absence, *à l'intérieur de ces cristallites,* de tout désordre de glissement du type observé fréquemment sur les structures à empilement compact hexagonal [4]. Ces cristallites constituent les particules primaires dispersées dans les suspensions (identité de la fonction $G'_{00}(l)$ et des fonctions $G'_{hk}(l)$ dans l'état dispersé).

La forme distincte et particulière des rangées (00l) à l'état sec conduit à attribuer les réflexions 00l à l'interférence entre les particules primaires empilées les unes sur les autres par la face 001 : un tel empilement peut être représenté par le schéma de la figure 3, montrant la superposition des couches élémentaires de $Ni(OH)^2$ équidistantes dans de petits domaines (équidistance $d = c = 4{,}6$ Å), mais comportant des écarts anormaux ($d + \Delta$) à l'endroit des contacts de deux particules primaires superposées. Chaque écart anormal constitue un *défaut* de cristallisation, supprimant les interférences hkl entre les particules empilées. On sait [2] que cette rupture d'interférence peut être due à deux causes :

a) les défauts d'espacements ($d + \Delta$) sont en même temps des plans de localisation de translations arbitraires *entre deux particules primaires adjacentes ;*

b) les particules primaires sont plus ou moins tournées dans le plan 001, l'une par rapport à l'autre.

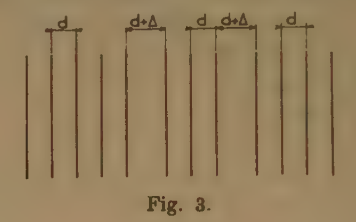


Fig. 3.

La figure 4 est une reproduction d'un diagramme de diffraction électronique obtenu, au Laboratoire Central par M. LEVAVASSEUR, sur un micro-agrégat plan, de diamètre inférieur à 0,5 μ de particules d'hydroxyde de nickel très peu vieilli. Les taches sont les intersections des rangées (hkl) avec le plan passant par l'origine du réseau réciproque, et perpendiculaire à leur direction commune. L'effet *b*) devrait se manifester par un étalement des taches en arcs de cercle (*). La bonne définition des taches montre que l'on est en présence de l'effet *a*). La nature des défauts Δ découle de l'étude chimique du vieillissement [1] : les particules cristallines, libres dans la suspension, s'empilent par les faces (001) au séchage, en emprisonnant les « impuretés » ioniques adsorbées sur ces faces. Ces impuretés qui créent la surépaisseur Δ, empêchent en même temps la cohérence entre les particules empilées, tout en les orientant parallèlement entre elles.

(*) Les deux cercles que l'on observe passent par les interférences communes au réseau hexagonal de $Ni(OH)^2$ et au réseau cubique de NiO : il s'agit donc d'un début de décomposition de l'hydroxyde sous l'effet du bombardement électronique.



Fig. 4

Le problème d'interprétation quantitative des résultats est double : il s'agit, d'une part, de déterminer la statistique des épaisseurs des cristallites individuels (particules primaires), d'autre part de mesurer les valeurs de Δ pour chaque type d'anion emprisonné. La première partie du problème conduit à une description directe de l'allure de la croissance cristalline ; la deuxième partie constitue un moyen de détecter la nature et la forme des couches ioniques adsorbées.

Répartition des épaisseurs des particules primaires. Son évolution avec le vieillissement.

Cette répartition se déduit directement de l'analyse harmonique des fonctions $G'_{hk}(l)$ fournies par l'expérience. Soit $g'(n)$ les coefficients de Fourier d'une des courbes périodiques de la figure 2 : chaque coefficient $g'(n)$ mesure la *fréquence* d'une paire de feuillets, appartenant à la même particule primaire, et distants de n fois l'espacement $d_{001} = c = 4{,}6$ Å. Le graphique de la figure 5 donne les valeurs de $g'(n)$ pour les quatre stades de vieillissement étudiés. Les coefficients g', relatifs à la suspension bouillie, se placent au voisinage des coefficients calculés en admettant que les défauts sont répartis d'une manière désordonnée (avec une probabilité de défaut de 0,14).

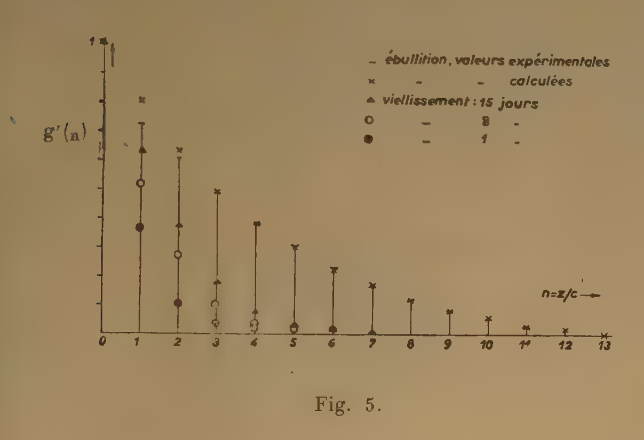


Fig. 5.

La répartition des épaisseurs de cristallites se déduit de l'ensemble des valeurs de $g'(n)$; soit α_N la fraction pondérale de l'hydroxyde organisé en cristallites primaires associant N couches élémentaires $Ni(OH)^2$, cette fraction est donnée par la formule :

$$\alpha_N = N\,[g'(N-1) - 2\,g'(N) + g'(N+1)]$$

La figure 6 donne la répartition pondérale et la répartition numérique du nombre N de couches par cristallite, pour les trois stades de vieillissement à froid. On remarque la portion importante des particules constituées d'une seule couche Ni(OH) : on voit que la répartition, désordonnée au départ, tend, après vieillissement, vers une répartition grossièrement symétrique autour d'une épaisseur moyenne : trois à quatre couches dans le cas de l'expérience.

Epaisseur Δ des couches ioniques adsorbées.

La solution de cette deuxième partie du problème est moins aisée. On ne peut songer à l'application d'une méthode directe, comme dans la partie précédente : le domaine accessible de $G'_{00}(l)$ étant trés limité, et cette fonction n'étant pas périodique, la méthode de transformation de Fourier, appliquée dans ce cas, comporterait un pouvoir séparateur insuffisant pour séparer les espacements anormaux des espacements du domaine cristallisé. La seule procédure possible est celle d'essais et erreurs, employée dans l'analyse des structures cristallines. Elle consiste, dans notre cas, à se donner des valeurs de Δ, à calculer les formes de $G'_{00}(l)$, et à les confronter avec la forme expérimentale de la même fonction. Le calcul (²) exige la connaissance de la répartition des distances entre les défauts ; celle-ci est donnée par les diagrammes de la figure 6. L'opération est laborieuse et les calculs sont très longs, car, en principe, rien ne nous renseigne *a priori* sur la valeur de Δ. On sait seulement que Δ doit dépasser l'encombrement d'un anion emprisonné.

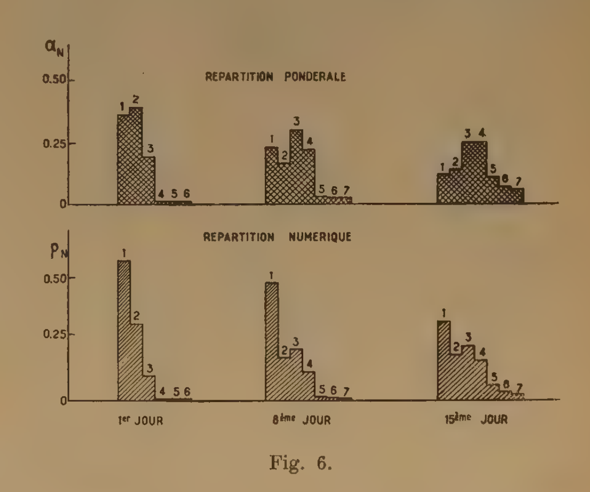


Fig. 6.

Le cas le plus simple est celui des hydroxydes peu vieillis et mis au contact d'un excès de soude (¹) ; les anions Cl^- entraînés au moment de la précipitation sont, dans ce cas, remplacés par des hydroxydes.

Les diagrammes de diffraction de ces produits comportent une réflexion 001 assez bien définie et

située à sa place normale ; ces diagrammes présentent toutefois deux sortes d'anomalies :

a) la finesse relative de la réflexion 001 est en désaccord avec la largeur des réflexions *hkl*, ce qui indique la persistance des défauts de glissement entre les particules primaires de l'empilement ;

b) on observe, à l'intérieur de l'anneau 001, une autre réflexion assez faible, dont le diamètre est approximativement des 2/3 de celui de l'anneau 001.

La finesse de la raie 001 montre que la surépaisseur Δ est très voisine d'un multiple entier de d_{001}. La

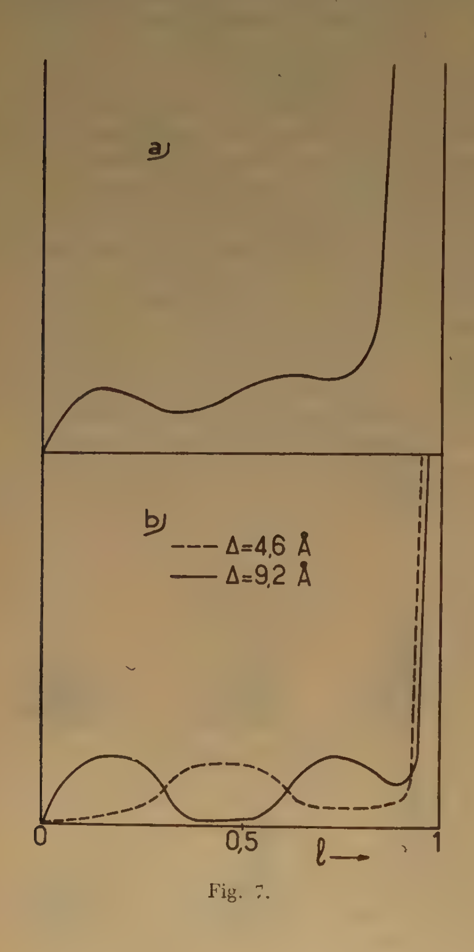


Fig. 7.

figure 7 *b* donne la forme de $G'_{00}(l)$ calculée pour $\Delta = 4{,}6$ Å et pour $\Delta = 9{,}2$ Å ; la figure 7 *a* donne la forme de $G'_{00}(l)$ expérimentale. Ces trois courbes se rapportent à l'échantillon vieilli de huit jours. La comparaison des courbes montre que c'est la valeur $\Delta = 9{,}2$ Å qu'il faut retenir. L'accord entre ces courbes expérimentale et calculée est toutefois loin d'être satisfaisant ; les essais d'autres valeurs de Δ conduisent à des désaccords complets. Ce n'est donc pas dans le choix de la valeur de Δ que réside la cause de l'écart observé : cet écart provient de ce que dans les calculs de la fonction d'interférence théorique, on néglige la diffusion des atomes occupant l'espace Δ. Ces atomes ne le remplissent pas entièrement : sinon on n'observerait pas de réflexion supplémentaire sur les diagrammes des hydroxydes emprisonnant des anions OH. Les atomes emprisonnés semblent jouer le rôle de cales maintenant des espaces vides entre les particules primaires empilées, mais la contribution de leur diffusion apparaît comme non négligeable. On peut calculer l'effet de cette contribution et, en recherchant l'accord complet entre les fonctions d'interférence théorique et expérimentale, arriver à l'évaluation de la fraction de la surface 001 occupée par ces cales : c'est le travail que nous nous proposons d'effectuer sur des échantillons bien définis chimiquement. Pour l'instant, la valeur de Δ nous permet de nous représenter la configuration des cales de $Ni(OH)^2$, formées par le déplacement du chlore dans le chlorure de nickel adsorbé. On doit admettre que sur chaque face des particules primaires, il se forme des plages de groupements octaédriques d'ions Ni^{++} et d'hydroxyles. L'espacement $\Delta = 9{,}2$ Å correspond à la somme de deux cales de ce genre (fig. 8). De tels empilements ne doivent différer des couches $Ni(OH)^2$ des cristallites que sur deux points : ils forment des îlots limités sur les faces 001, et leur position sur ces faces est arbitraire (ne se conformant pas au réseau des cristallites ordonnés), ce qui permet des glissements désordonnés entre les cristallites reliés par ces cales. Nous avons vu, d'autre part, que les OH de cette couche sont échangeables contre des anions Cl^- de solutions salines.

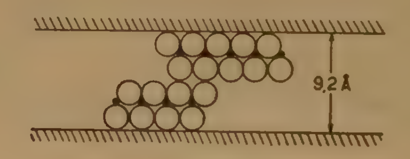


Fig. 8.

Le cas de $Ni(OH)^2$ emprisonnant à l'état adsorbé un excès de $NiCl^2$ est plus compliqué : les formes observées pour la fonction d'interférence ne peuvent pas s'interpréter à l'aide d'une valeur unique de Δ. L'analyse de la forme de cette fonction conduit à admettre l'existence de deux valeurs de Δ : l'une de 9,2 Å et l'autre voisine de 12 Å. La première de ces valeurs montre qu'il est difficile d'éviter le remplacement des Cl^- d'une partie des couches par les hydroxyles ; la deuxième valeur correspond à l'encombrement de deux couches octaédriques de

$NiCl^2$ semblables à celles de la figure 8. Il n'est pas certain que ces ions s'adsorbent, dans les suspensions liquides, sous la forme octaédrique indiquée ; cette forme peut résulter d'un réarrangement se produisant au moment où les deux faces emprisonnent les ions de la double couche (au moment du séchage).

Conclusion.

Ce travail a été entrepris dans le cadre d'une étude sur les mécanismes intervenant aux différents stades de l'élaboration d'un catalyseur. La préparation de l'hydroxyde de nickel est le point de départ d'une suite d'opérations conduisant à des catalyseurs soit à l'oxyde de nickel, soit au nickel métallique. Les propriétés du catalyseur final sont influencées, dans une grande mesure, par les conditions de vieillissement du sol d'hydroxyde. Nous croyons avoir montré ce que l'emploi conjugué de méthodes de chimie (1) et des données de diffraction, peut apporter à la connaissance de l'architecture d'un état intermédiaire et du mécanisme de son évolution.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. Bagno et J. Longuet-Escard. — Communication au même colloque.

(2) J. Méring et J. Longuet-Escard. — Communication au même colloque.

(3) O. Bagno, J. Longuet-Escard et A. Mathieu-Sicaud. — *C. R.* (1951), **232**, 1350.

(4) G. Haegg. — Colloques du C. N. R. S. : *Réactions dans l'état solide*, page 5. Paris, 1948.

DÉSHYDRATATION DE L'HYDROXYDE DE NICKEL - CINÉTIQUE - ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE ET DE LA TEXTURE (RAYONS X ET ADSORPTION)

par C. TSANGARAKIS et R. SIBUT-PINOTE
(Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État)

INTRODUCTION

Une hypothèse de départ [1] suppose que les nickels réduits provenant de certains hydroxydes de nickel, préparés au Laboratoire central des Services chimiques de l'Etat et présentant une structure anormale et divisée, peuvent avoir une activité catalytique particulière.

Ces précipités d'hydroxydes, lavés mais non vieillis, ne font pas apparaître tout de suite la structure régulière de $Ni(OH)_2$ (hexagonale). Il apparaît des accidents dans l'empilement des différents paquets entre des couches d'hydroxyles. Ces différents accidents proviennent :

— soit d'atomes étrangers se plaçant entre les feuillets ;

— soit d'accidents de rotation des paquets.

La nature de ces accidents a fait l'objet de communications de Mme LONGUET-ESCARD et J. MÉRING [2].

Nous avons recherché si l'existence de ces défauts dans la structure des hydroxydes de Ni se retrouvait dans les nickels réduits et conduisait à une activité catalytique particulièrement nette de ces derniers.

Dans ce but, l'un de nous [3] avait entrepris une étude sur des échantillons de nickel réduit provenant d'hydroxydes de nickel vieillis de manières différentes. La réaction choisie pour caractériser l'activité catalytique avait été l'hydrogénation du benzène en cyclohexane, mesurée par la méthode des grands débits [4] ; la réaction est en effet ainsi d'ordre zéro et l'on peut comparer facilement les coefficients d'activité catalytique Z obtenus.

Ces coefficients ont varié de $2{,}95.10^{27}$ mol. sec.$^{-1}$ à $3{,}05.10^{24}$ mol. sec.$^{-1}$, soit en valeur relative de 1 à 1 000 environ, pour vingt et un échantillons examinés.

Cependant ces résultats n'ont révélé aucun parallélisme entre l'activité catalytique et l'aspect particulier des diagrammes de diffraction aux rayons X des divers échantillons.

Par ailleurs, des expériences répétées de réduction sur un même échantillon d'hydroxyde ont bien conduit à des activités catalytiques reproductibles.

Il nous a donc semblé nécessaire, avant de poursuivre l'étude de l'activité catalytique, d'étudier d'une manière plus détaillée les différentes phases de la transformation de Ni(OH) en Ni. Le présent travail répond partiellement à cette préoccupation.

PRÉPARATION DE $Ni(OH)_2$

L'hydroxyde utilisé comme matière première pour tous les essais a été préparé de la façon suivante :

On fait couler lentement la quantité calculée de NaOH-N sur Cl_2Ni-N en agitant mécaniquement. La précipitation dure une demi-heure pour 80 g de $Ni(OH)_2$. Le produit est ensuite centrifugé et lavé quatre fois [5].

L'hydroxyde de nickel obtenu contient des ions Cl^- et Na^+, ainsi que du CO_2 provenant de l'atmosphère. Il est séché pendant quinze jours sous vide (1 mm Hg) en présence de SO_4H_2.

L'hydroxyde conservé dans un dessiccateur à KOH donne à l'analyse chimique [6] :

Cl	%	1,084 (*)
Ni	%	59,0
Na	%	1,2

($Ni(OH)_2$ pur donnerait 63,4 % de Ni).

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE L'HYDROGÈNE.

1. Etude préliminaire rapide.

En vue de déterminer les domaines de température intéressants, on a tout d'abord effectué une courte étude de la déshydratation de l'hydroxyde et de sa réduction ultérieure. Le dispositif expérimental est analogue à celui qui sera décrit plus loin, mais les températures auxquelles l'échantillon a été porté, soit pendant la déshydratation sous courant d'azote, soit pendant la réduction sous courant d'hydrogène,

(*) On n'a pas cherché à éliminer le chlore ; cette élimination peut cependant se faire à l'aide de plusieurs dialyses.

ont été obtenus par montée continue de 3° C/minute jusqu'à la valeur choisie pour la mesure ; on maintenait alors cette température pendant quatre heures. La figure 4 représente les pertes cumulatives observées, tant en H_2O qu'en CO_2, aux divers stades de ce processus.

On observe les faits principaux suivants :

a) Aux températures utilisées, il n'y a pas de départ de HCl (par l'essai à NO_3Ag).

b) Le départ de CO_2 a lieu, aussi bien lors de la déshydratation que de la réduction, au moment où la majeure partie de l'eau est déjà éliminée.

c) A 350° il s'est éliminé 18,5 % d'eau, mais la déshydratation n'est pas terminée à cette température (après quatre heures) car il y a au moins 20 % de H_2O dans l'hydroxdye de départ.

d) La réduction commence dès 150° C.

2. Etude de la déshydratation à la thermobalance.

L'enregistrement des pertes de poids accusées à la thermobalance (7), sous courant d'azote, par 1 g environ d'hydroxyde, est représenté dans la figure 3. Ces pertes de poids représentent évidemment la somme des départs de H_2O et de CO_2.

Avec une vitesse linéaire d'élévation de température de 0,5° C/minute, la déshydratation s'effectue entre 200 et 300° C et se stabilise vers 580°. L'eau adsorbée (5 %) s'élimine avant 200° C.

3. Etude de la déshydratation jusqu'à poids constant par paliers de température.

a) *Sous azote.*

De l'azote pur et sec (débit 4 litres/heure) passe sur 3,2050 g de $Ni(OH)_2$ se trouvant dans une cellule chauffée par un four électrique à programme. L'eau et le CO_2 entraînés sont arrêtés par des tubes asorbbeurs à ClO_4Mg et à ascarite que l'on pèse périodiquement. Un barbotteur à phénolphtaléine permet de vérifier l'absence de HCl.

On fait monter rapidement la température en demi-heure jusqu'à 100°, puis on la maintient à cette valeur jusqu'à l'élimination des dernières traces de H_2O et CO_2. L'opération est ensuite répétée à une température supérieure.

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes II et III de la figure 1, et sont rassemblés dans le tableau n° 1.

On voit que le CO_2 ne commence à s'échapper que lorsque la majeure partie de l'eau est éliminée.

De plus, si l'on attend suffisamment longtemps (équilibre thermodynamique) la déshydratation est presque totale avant 200° C. Ce résultat se rapproche de celui de Merlin et Teichner (8) ; ces auteurs indiquent en effet que la majeure partie de l'eau est éliminée entre 190° et 210° C ; il n'est pas étonnant que, dans les conditions où nous sommes placés, la température que nous observons pour la déshydrata-

Tableau I

Déshydratation de $Ni(OH)_2$ sous N_2 : poids de départ : 3,2050 g

Temp. en degrés C	temps en heures	H_2O recueillie en mg	% H_2O	H_2O totale recueillie en mg	% H_2O totale	CO_2 recueilli en mg	% CO_2	CO_2 total recueilli en mg	% CO_2 total	% total des pertes
100°	10	130,9	4,07	130,9	4,07	0	0	0	0	4,07
130°	14	44,5	1,39	175,4	5,46	0	0	0	0	5,46
150°	96	131,5	4,09	306,9	9,55	0	0	0	0	9,55
180°	10	68,5	2,14	375,4	11,69	8,9	0,28	8,9	0,28	11,98
185°	94	274,3	8,55	648,8	20,2	54,1	1,68	63,0	1,96	22,16
210°	793	38,4	1,2	687,2	21,42	10,3	0,32	73,3	2,28	23,68
250°	515	31,0	1,0	718,2	22,43	6,6	0,20	79,9	2,48	24,88
800°	555	16,9	0,5	735,1	22,96	12,5	0,40	92,4	2,88	25,84

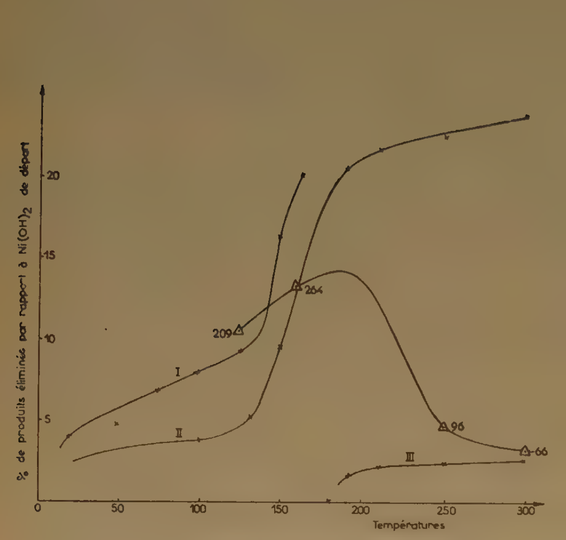


Fig. 1. — Déshydratation de $Ni(OH)_2$.

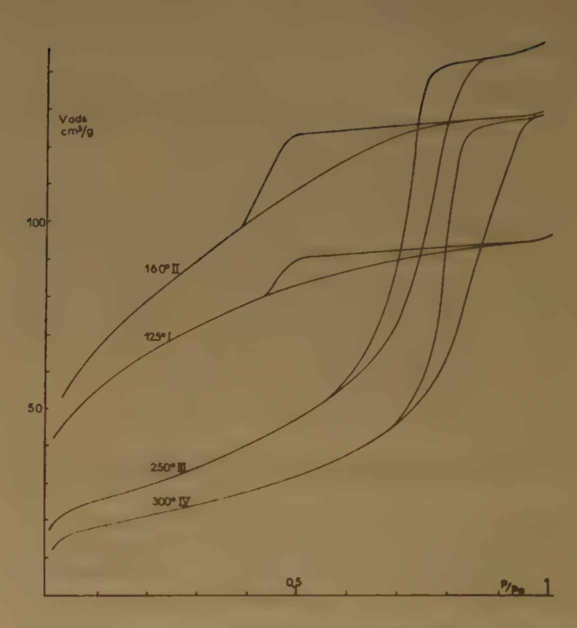


Fig. 2. — Isotherme d'adsorption de N_2 sous — 195° C.

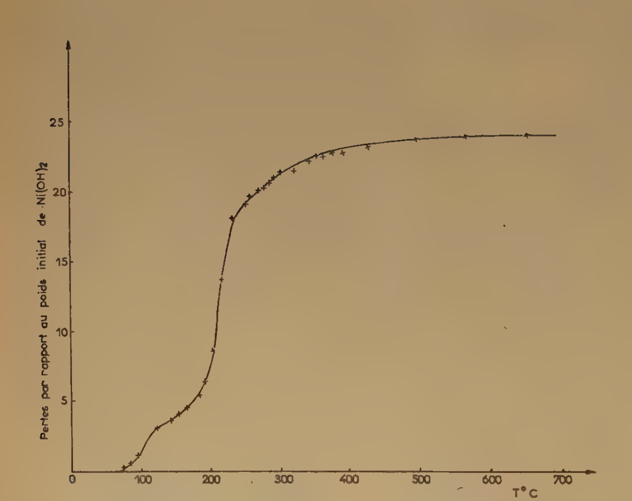


Fig. 3. — Déshydratation à la thermobalance de $Ni(OH)_2$ sous N_2.

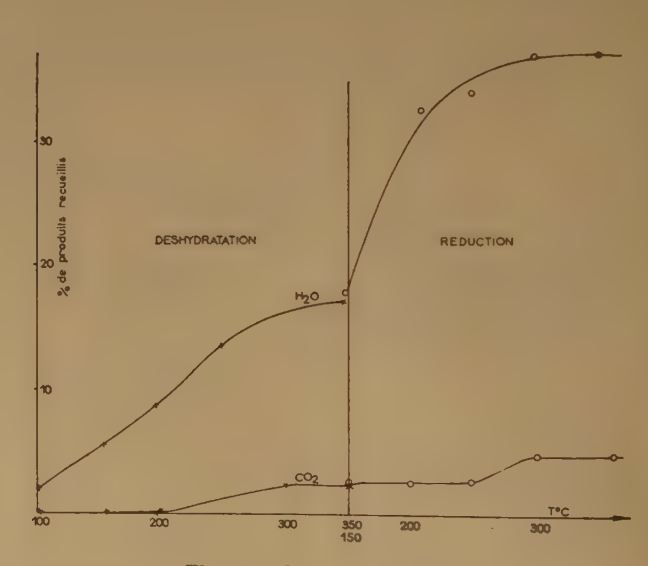


Fig. 4. — Etude préliminaire.

tion diffère de celle (300° C) notée par Le Bouffant[9] et Parravano[10].

b) *Sous vide.*

L'échantillon est placé dans une ampoule de verre Pyrex fermée par un robinet muni d'un rodage.

Ce dispositif permet d'adapter l'ampoule à différents appareils en évitant toute rentrée d'air sur l'échantillon.

L'hydroxyde est soumis à une série de traitements isothermes sous vide (10^{-3} mm Hg), jusqu'à poids constant.

Après chaque traitement thermique, on détermine l'isotherme d'adsorption d'azote à — 195° C.

Les résultats obtenus à ce jour se trouvent dans la figure 1, courbe I.

4. Déshydratation jusqu'à poids constant après montée brutale de la température.

a) *Evolution de la déshydratation.*

Quatre échantillons de 2 à 8 g ont été traités sous azote de la manière suivante. On a directement porté la température du four à 125°, 160° C., 250° C ou 300° C ; on a ensuite attendu pendant plusieurs centaines d'heures la fin de la réaction. Les % totaux d'H_2O recueillis coïncident exactement avec ceux indiqués sur la courbe II, figure 1 et obtenus dans les conditions de montée progressive par paliers de température.

Les durées de déshydratation ont été :

à 125° : 200 heures
à 160° : 600 heures
à 250° : 500 heures
à 300° : 600 heures

b) *Evolution de la structure.*

Après la fin de la réaction, les échantillons ont été examinés aux rayons X.

On constate qu'entre 125° et 160° il se produit une évolution *progressive* entre la structure hexagonale de $Ni(OH)_2$ et la structure cubique de NiO [11].

Ce passage se fait sans qu'il y ait mélange de deux phases ; on passe par des cristallisations mixtes fortement désordonnées. La structure NiO à peu près ordonnée apparaît vers 250° C dans le cas du corps étudié.

c) *Evolution de la surface et de la porosité.*

L'adsorption de l'azote à — 195° C a été mesurée sur les quatre échantillons déshydratés à 125°, 160°, 250° et 300° C. Les mesures sont effectuées par la méthode volumétrique classique avec détermination de l'espace mort à l'hélium. On calcule les surfaces par la méthode Bet [12]. Les calculs permettant de déterminer la répartition du volume des pores par rapport au rayon sont effectués d'après la branche de désorption de l'isotherme selon la méthode de Barrett, Joyner et Halenda [13] adaptée par Montarnal [14].

La figure 2 représente les isothermes d'adsorption-désorption obtenues et l'on y observe de nettes différences entre les échantillons chauffés à haute température et ceux déshydratés à température modérée.

Courbes I et II :

Echantillons déshydratés à 125° et 160° (départ partiel de l'eau de constitution, mais pas encore de départ de CO_2). L'adsorption est prépondérante aux basses pressions relatives et il y a une saturation rapide au-dessus de $p/p_0 = 0{,}5$. La surface spécifique croît avec la température de déshydratation et la quantité d'eau éliminée, ainsi que le volume total des pores de rayon inférieur à 300 Å. Dans les deux cas, tout ce volume de pores est compris dans des espaces capillaires de rayon inférieur à 20 Å.

Courbes III et IV :

Echantillons déshydratés à 250° C et 300° C (départ de l'eau de constitution et du CO_2) : L'adsorption est beaucoup plus faible aux basses pressions relatives ; elle augmente rapidement dans le domaine des pressions relatives moyennes et atteint la saturation au voisinage de $p/p_0 = 1$.

La surface spécifique décroît avec la température de déshydratation ainsi que le volume total des pores de rayon inférieur à 300 Å.

L'examen de la répartition du volume des pores indique un pic de fréquence très accusé pour un rayon de 40 Å dans l'échantillon traité à 250°, et pour un rayon de 55 Å dans l'échantillon traité à 300°. Dans les deux cas, il n'y a pas de micropores ni de pores de rayons supérieurs à 80 Å. On signalera que dans le cas des isothermes III et IV, l'équation

Température de déshydratation (° C)	Surface spécifique (m²/g)	Vol. total des pores de rayons infér. à 300 Å (cm³/g)	Rayon de pore prédominant
125	209	0,14	— 20 Å
160	264	0,20	— 20 Å
250	96	0,22	40 Å
300	66	0,19	55 Å

de BET est applicable dons un domaine relativement étendu de pression de $p/p^o = 0,05$ à $p/p_o = 0,45—0,5$.

CONCLUSIONS

Le but du travail était de suivre les stades intermédiaires qui précèdent la réduction du $Ni(OH)_2$ en Ni métallique.

Ce travail est préliminaire à une étude cinétique de la réduction.

Les points suivants peuvent être soulignés :

1) La transition de $Ni(OH)_2$ en NiO se fait progressivement d'une manière non soudaine en passant par une phase homogène désordonnée de structure intermédiaire entre celle de $Ni(OH)_2$ et celle de NiO.

2) La surface spécifique importante de l'hydroxyde de départ subit un accroissement pendant la phase intermédiaire et décroît ensuite brutalement lorsque la structure NiO est formée. Cette chute de surface coïncide avec la disparition des micropores.

3) Le $Ni(OH)_2$ contient une certaine quantité d'impuretés ioniques à l'état adsorbé ([15]).

Dans le cas présent les impuretés sont constituées par les ions Cl^- et CO_3^{--}. Le Cl^- n'est éliminé ni par la déshydratation ni par la réduction.

Par contre CO_2 s'élimine en deux portions égales la première à la fin de la déshydratation, la deuxième à la fin de la réduction.

Il est remarquable que ces éliminations soient assez soudaines. La première s'opère au moment où la structure NiO est à peu près constituée. La seconde a lieu au moment où toute la masse passe à l'état métallique.

4) Dans des expériences analogues MERLIN et TEICHNER ([16]) ont obtenu à partir d'un hydroxyde très pur des surfaces spécifiques nettement inférieures à celles mesurées par nous.

Il est probable que les surfaces élevées observées dans notre cas sont liées à la présence de petites quantités d'impuretés Cl^- et CO_3^{--}.

La forme de la courbe de déshydratation, plus arrondie que celle de MERLIN et TEICHNER est certainement liée à la présence d'impuretés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. MATHIEU. — *Bull. Soc. Ch. Fr.* (1947), p. 14.
(2) Communication au même colloque.
(3) P. BRAUMAN et C. TSANGARAKIS. — *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat* (1951), **36**, 196.
(4) C. HERBO. — *Bull. Soc. chim. Belg.* (1941), **50**, 257.
(5) Le mode opératoire a été fourni par Mlle BAGNO (Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat).
(6) Dosage effectué par Mlle COURTECUISSE (L.C.S.C.E.).
(7) Travail effectué par Mlle COURTECUISSE (L.C.S.C.E.).
(8) A. MERLIN et S. TEICHNER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1892.
(9) L. LE BOUFFANT. — *Thèse*, octobre 1951, Lyon.
(10) G. PARRAVANO. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 5 mars, 1952, 1194.
(11) L'interprétation des résultats obtenus par diffarction des rayons X a été donnée par J. MÉRING.
(12) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER. — *J.A.C.S.*, 1938, **60**, p. 309.
(13) BARRETT, JOYNER et HALENDA. — *J.A.C.S.* (1951), **73**, 373.
(14) R. MONTARNAL. — *Journal de Physique et le Radium*, 1953, nº 12, tome 14, 732.
(15) Mlle O. BAGNO et Mme LONGUET-ESCARD. — Communication au même colloque.
(16) Référence citée.

DISCUSSION

M. Natta. — Les auteurs ont observé des différences remarquables dans l'activité catalytique des divers catalyseurs qu'ils ont préparés. Etant donné que l'on sait que le chlore agit comme poison sur les catalyseurs contenant du nickel, je demande si l'on a considéré l'action du chlore, contenu dans les catalyseurs réduits, sur leur activité catalytique. En général, dans la préparation des catalyseurs à base de nickel, on préfère employer des sels qui ne contiennent ni soufre ni halogènes (par exemple nitrates et acétates), précisément pour éviter l'action d'empoisonnement de petites quantités de soufre ou de chlore adsorbées.

M. Tsangarakis. — L'activité catalytique du nickel provenant des hydroxydes vieillis différemment est sûrement influencée par le chlore (poison), mais, dans les vingt et un corps expérimentés au point de vue catalytique, le chlore était absent. Plusieurs dialyses ont permis l'élimination totale de cet anion

M. Imelik. — Vous attribuez la grande surface des oxydes de nickel obtenus à partir des échantillons d'hydroxyde, dont il est question dans votre communication, à la présence des impuretés et des ions étrangers. En se rapportant à certaines expériences, que nous avons faites avec M. V. MATHIEU, avec certains sels d'aluminium, on peut penser à une autre explication: c'est le mode de chauffage qui serait à l'origine de la grande surface des oxydes obtenus.

En effet, en appliquant à peu près le même mode de chauffage que celui que vous avez utilisé, c'est-à-dire une montée de température initiale rapide, certains sels d'aluminium se décomposent en alumine dont la surface est beaucoup plus importante que celle des alumines obtenues par application du mode de chauffage à montée de température infiniment lente.

Pouvez-vous donner des précisions sur l'évolution progressive entre la structure hexagonale de l'hydroxyde de nickel et la structure cubique de l'oxyde de nickel que vous observez dans l'intervalle de température de 125° à 160° C ?

MM. Tsangarakis et Méring. — On n'observe pas de coexistence de deux phases hydroxyde et oxyde de nickel au cours de la transformation. Les diagrammes de diffraction révèlent une évolution structurale continue, l'hydroxyde de nickel passant à l'état d'oxyde par l'intermédiaire d'une suite de cristallisations mixtes fortement désordonnées. Il est possible que cette évolution continue soit imputable à la présence des impuretés ioniques Cl^- et CO_3^{--}.

ÉTUDE DE LA STRUCTURE ET DE LA TEXTURE DES CARBONATES BASIQUES DE NICKEL

par Mme Jeannine FRANÇOIS-ROSSETTI et Boris IMELIK
(Sorbonne. Laboratoire de Chimie Générale)

SOMMAIRE

Afin de préciser l'importance de la structure et de la texture du produit de départ utilisé pour l'élaboration des masses de contact à base d'oxyde de nickel et de nickel réduit, une étude systématique des carbonates basiques de nickel a été entreprise.

La structure et la texture des carbonates basiques de nickel ont été étudiées pendant la précipitation réalisée à divers pH et diverses concentrations et pendant le lavage, le vieillissement et le séchage des échantillons.

On peut mettre en évidence un certain nombre de structures jusqu'ici inédites dont la description et les conditions de formation sont ici présentées. En observant strictement les conditions de préparation (pH, concentration, etc...) les composés sont obtenus de façon bien reproductible comme le prouvent les résultats des mesures physico-chimiques appropriées à l'étude de la structure et de la texture.

Les résultats exposés montrent qu'il convient de préciser la structure et la texture du carbonate de nickel utilisé en vue de la préparation de catalyseurs et qu'il existe plusieurs carbonates définis par des clichés de RX caractéristiques.

Introduction.

On peut aborder l'étude des solides intéressant la catalyse et autres phénomènes liés à l'action d'interface par l'examen direct de l'activité. C'est cet aspect qui a toujours sollicité l'attention presque exclusive des chercheurs : une masse d'observations souvent fragmentaires d'ailleurs, a été ainsi accumulée depuis près d'un siècle, sans cependant permettre l'exégèse du phénomène catalytique. Le développement des méthodes physico-chimiques appropriées à l'étude de la structure et de la texture des solides a permis de constater l'incohérence de ces travaux. Il est apparu clairement que la connaissance de la structure intime des solides utilisés dans les réactions catalytiques est indispensable à toute explication d'un mécanisme de la réaction. Il est apparu aussi que la chimie purement préparative des masses de contact ne peut être négligée et demande une étude approfondie, souvent assez délicate.

De nombreux chercheurs ont en effet attiré l'attention sur le fait que les manipulations ayant lieu au cours de la préparation d'un solide de départ servant à l'élaboration d'un autre solide actif — un oxyde par exemple — peuvent conférer à la phase finale des propriétés particulières et différentes suivant l'origine de la préparation. Hüttig appelle ce phénomène le « souvenir de l'échantillon » (1). Toutefois, il ne faut pas oublier que les recherches sur la nature de la catalyse sont tributaires de l'évolution et du progrès accompli dans le domaine de l'état solide, car le catalyseur est dans la plupart des cas un solide minéral. Il fallait donc attendre les développements nécessaires dans ce domaine et il est bon de rappeler que ce n'est que vers 1912 qu'une chimie des réactions dans l'état solide vit le jour. Puis ce n'est que vers 1930 que les idées et les expériences collectées dans cette branche de la chimie physique commencent à être transposées dans le domaine qui nous intéresse. En effet, Fricke et ses collaborateurs (2) étudiant l'enthalpie des solides ont été amenés peu à peu à élargir le domaine de leurs investigations tant au point de vue des techniques expérimentales qu'au point de vue des idées : leur préoccupation principale devint alors la définition des solides dits « actifs ».

Avec la vulgarisation des méthodes d'adsorption à basse température et surtout des méthodes d'étude des cristaux réels, il est devenu évident qu'on ne pouvait même pas comparer les résultats obtenus avec des masses de contact d'origine différente, bien qu'elles soient en apparence identiques. La décomposition de l'hydrargillite en fournit un exemple typique. Il est, par exemple, significatif que malgré un important volume d'études effectuées, pourtant souvent, par des chercheurs ayant eux-mêmes contribué au renouvellement des méthodes et de la conception des recherches dans le domaine de l'état solide, un seul oxyde de transition au cours de la décomposition des hydroxydes d'aluminium gamma ait été décrit ou peut-être plus précisément, admis. Toutefois, il faut remarquer que l'importance de la définition physico-chimique des solides mis en œuvre ainsi que de la définition rigoureuse de tous les traitements physiques ou chimiques subis par ce solide, n'était pas encore assimilée au degré nécessaire. Cet état de choses n'a pas permis d'isoler les solides transitoires à l'état de pureté convenable, dont dépend évidemment le succès de l'identification des phases.

L'évolution des recherches et l'application des nouvelles conceptions ont demandé un certain temps. Les résultats accumulés ont permis à Mathieu (3) de réclamer la nécessité d'application des méthodes d'étude des cristaux réels. Mais les principes d'étude des catalyseurs en tant que solides minéraux n'ont

été clairement résumés que très récemment par Prettre [4] au colloque de la cinétique hétérogène à Lyon en 1950, et développés lors d'une conférence en 1951. Nous croyons utile de les résumer ici : évolution des phases et surtout analyse précise de l'évolution au cours de laquelle apparaissent à la fois ces phases, leur interface et les propriétés de cette dernière, puisque l'activité du solide est intimement liée à cette évolution et une connaissance exacte de l'interface ne saurait être obtenue sans une étude des phénomènes qui provoquent les altérations nécessaires pour obtenir un solide actif. Il en résulte qu'il faut préciser les conditions et les effets de tout traitement, c'est-à-dire la composition du solide en cours d'élaboration et le bilan des matières mises en jeu dans chaque opération. Les méthodes à employer dans ce but doivent viser simultanément trois objectifs :

— il faut définir la composition chimique du solide à chaque instant, et établir le bilan de toute évolution modifiant cette composition ;

— il faut caractériser les phases formant ce solide, non seulement quand il est devenu un catalyseur, mais d'un bout à l'autre de son procédé de fabrication ;

— il faut enfin rassembler le maximum d'informations sur l'interface du solide et ses propriétés, en entendant par là, non pas tant le comportement de cette interface vis-à-vis du système catalysé que les propriétés intrinsèques de la surface elle-même.

Le programme ainsi posé est sans doute très vaste et il est évident que l'emploi de méthodes d'études isolées ne suffit plus. On sait que les techniques donnent malgré les perfectionnements possibles, des renseignements limités à certains domaines et ce ne sont que les résultats obtenus par confrontation de plusieurs méthodes qui peuvent être valables. On sent même le besoin de nouvelles méthodes, surtout dans le domaine de la structure électronique des solides, sans parler de la nécessité d'adapter les diverses techniques existantes au problème particulier qui nous occupe.

Nous croyons cependant qu'il est possible, avec un nombre limité de techniques, de définir suffisamment un échantillon sans trop s'écarter des exigences formulées plus haut. En effet un certain nombre de travaux sur les gels de silice [5], gels d'alumine [6], décomposition des hydroxydes d'aluminium [7, 8], etc., exécutés conformément à ces idées, nous apprennent que la mise en œuvre simultanée de l'analyse chimique, des méthodes de la chimie préparative, de l'analyse thermogravimétrique, des méthodes d'adsorption et de diffraction des rayons X, est indispensable mais toutefois suffisante au moins pour une première série de travaux. Les informations ainsi recueillies permettent dans bien des cas de définir suffisamment l'échantillon pour qu'une reproductibilité des expériences et une comparaison des produits de provenance différente soient assurées. Une standardisation de certaines méthodes s'impose cependant : l'analyse thermo-gravimétrique, par exemple, peut mener à des résultats très différents suivant le mode de chauffage employé.

La présente étude est limitée à la préparation du carbonate basique de nickel.

Ce composé est très mal connu et il y a peu de données précises concernant sa composition chimique, sa structure et sa texture. Depuis ces dernières années il tend à supplanter l'hydroxyde de nickel comme corps de départ pour la fabrication des masses de contact. Sa réduction par l'hydrogène se faisant à plus basse température que celle de l'hydroxyde les risques de frittage diminuent pendant la préparation des masses de contact, dont la surface se trouve ainsi augmentée. En ajoutant à cet avantage le bas prix de revient du carbonate comme agent de précipitation on comprend que ce mode d'obtention des catalyseurs prenne une place importante dans l'industrie [9].

La bibliographie concernant le carbonate de nickel en général est assez restreinte et sauf quelques articles récents, antérieure à 1935 un tiers des mémoires datent même du siècle dernier.

On peut grouper en 2 parties les ouvrages ayant rapport au carbonate basique :

1. les travaux relatifs aux préparations chimiques du carbonate basique de nickel (presque tous publiés avant 1900) ;

2. les recherches ayant trait au composé naturel : la zaratite.

De la première série de mémoires nous ne dégageons que quelques résultats à première vue assez contradictoires sur la formation et la composition chimique du carbonate basique [10, 11, 12, 13, 14]. Nous résumons ces données dans le tableau suivant :

	Bertier		Rose	Setterberg	Lefort 3 combinaisons stables possibles	Stromholm
H_2O	38,5	30,7	16,54	17,74	2 CO_2 + 5 NiO + 8 HO	3 NiO, CO_2
CO_2	14	21	15,77	14,83	2 CO_2 + 3 NiO + 6 HO	5 NiO, 4 CO_2
NIO...............	47,5	48,3	67,48	67,54	CO_2 + 5 NiO + 4 HO	9 NiO, 4 CO_2

Setterberg a également mis en évidence la grande fragilité de ce sel basique qui s'altère pendant le lavage et le séchage.

La seconde série de publications nous fait assister à la découverte du minéral presque simultanément au Texas et en Galicie ([15], [16], [17]), puis d'autres minéralogistes identifient certaines formations avec cette zaratite. Ils la décrivent comme un composé d'une jolie teinte vert-émeraude souvent constitué de petites fibres contournées formant une sorte de réseau ou s'insèrent de petites concrétions mammellaires vertes, l'ensemble recouvrant d'une patine très mince les formations de chromite ou de serpentine.

La caractérisation de ce minéral détermine des études optiques, objets de nombreuses controverses quant à l'existence d'une biréfringence en lumière polarisée présentée par quelques échantillons de provenances diverses.

Certains sont cristallins et actifs sur la lumière polarisée ; Beck ([18]) en ce qui concerne la zaratite de Ufa, Slavik ([19]), Cohen ([20]) d'autres au contraire amorphes et isotropes ; Beck : zaratite de Orenburger, Larsen ([21]). Plus tard, Pelloux ([22]) découvre en Italie une zaratite isotrope présentant quelques éléments cristallins actifs sur la lumière polarisée. Cette découverte incita sans doute Fénoglio ([23]) à étudier ce carbonate pour lequel existait tant de polémiques aussi bien du point physique que chimique. L'auteur disposant alors d'une installation de rayons X réalisa les premiers diagrammes de la zaratite de Lilaz (Italie) et de celle de Lancaster (Pensylvanie). Il leur attribua une structure cubique avec une maille de 6,15 Å. D'autre part, dans la nature, la prédilection marquée de la zaratite pour la serpentine donna à Fénoglio l'idée d'une préparation synthétique de la zaratite à partir du $MgCO_3$ $3H_3O$ et d'une solution nickelifère diluée. La réaction : $3MgCO_3.3H_2O + 3NiCl_2 \rightarrow NiCO_3.2Ni(OH)_2.4H_2O + 3MgCl_2 + 2CO_2 + 3H_2O$ se faisait très lentement en raison de la faible solubilité du $MgCO_3.3H_2O$ dans l'eau. La composition chimique des échantillons prélevés sur cette préparation était en bon accord avec celle de la zaratite dosée par Silliman ([15]) et par Smith et Brush ([16]) et pouvait s'exprimer par la formule $Ni\,CO_3, 2Ni\,(OH)_2, 4H_2O$ comme le prouve le tableau suivant :

	Zaratite naturelle		Zaratite artificielle	Formule théorique
	Silliman	Smith et Brush	Fénoglio	
NiO ...	58,81	56,82	59,30	59,56
MgO ..	—	1,68	—	—
CO_2 ...	11,69	11,63	11,42	11,70
H_2O ..	29,50	29,87	29,08	28,74

Le cliché de rayons X était semblable à celui de la zaratite naturelle avec cette seule différence que la raie située à 2,07 Å se trouvait affaiblie et estompée par la diffusion de la raie précédente située à 2,48 Å.

Fénoglio suppose que la cristallisation du carbonate basique de nickel dans le système cubique lui conférant une haute symétrie, le rendait isotrope en lumière polarisée. D'autre part, les fibres et les concrétions ayant été dosées et examinées séparément aux rayons X il concluait qu'il s'agissait de 2 formes morphologiques de la zaratite : la biréfringence présentée par les fibres étant due à des déformations mécaniques.

Techniques expérimentales et matières premières.

Les techniques d'adsorption d'azote à —195°C et de diffraction aux rayons X couramment employées au laboratoire ont été décrites en détails dans les publications antérieures ([5], [6]). Signalons toutefois que les diagrammes de rayons X ont été pris avec un montage de l'échantillon permettant d'éviter la diffusion du support.

Une étude systématique de l'influence du mode de chauffage sur la déshydratation des carbonates basiques de nickel, faisant suite à ce mémoire nous a permis d'adopter un traitement thermique et déshydratant simple et rapide en vue de comparer les surfaces de nos préparations : le chauffage sous vide (10^{-3} mm. de Hg) à montée de température de 2,5°C/min. jusqu'à 200°C.

Ce chauffage entraîne une altération de la composition chimique du carbonate basique de nickel : 4% de CO_2 s'éliminant en même temps que 20 % d'eau. Il faut néanmoins constater, et c'est là l'intérêt de ce traitement, que tous les échantillons étudiés ont alors la même composition chimique. Toutefois le traitement thermique doit strictement respecter les normes indiquées, car tout prolongement du chauffage ou augmentation de la pression peut conduire à des résultats très différents.

Les analyses chimiques des préparations ont été faites par décomposition thermique à 500°C et sous courant d'azote. On détermine ainsi en une seule opération les proportions des trois constituants : H_2O, CO_2 et NiO. L'eau est absorbée dans les tubes contenant de la déhydrite, le gaz carbonique est absorbé par l'amiante sodée et l'oxyde de nickel forme le résidu de la décomposition. Ces dosages ont été dans la plupart des cas complétés par la détermination du nickel par la méthode de précipitation avec la diméthylglyoxime.

Les carbonates basiques commerciaux, ou ceux signalés dans la bibliographie et utilisés comme produits de départ pour la préparation des catalyseurs sont précipités en employant des solutions de sels de nickel et de carbonate de potassium relativement concentrées. En nous inspirant de ces données nous avons employé les solutions de base indiquées ci-dessous :

$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ — 200 g/l et
K_2CO_3 — 330 g/l.

Résultats expérimentaux.

Dans une première série d'essais nous avons étudié le carbonate basique de nickel qui précipite à la suite de la double décomposition du nitrate de nickel et du carbonate de potassium. Les concentrations des solutions salines étaient celles que nous avons indiquées plus haut pour les solutions de base : 200 g/l pour le nitrate de nickel et 330 g/l pour le carbonate de potassium mélangées à volumes égaux. Le carbonate basique précipite dès que les premières gouttes de la solution de K_2CO_3 tombent dans la solution de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ et forme un précipité volumineux difficile à laver demandant des quantités d'eau considérables et une quinzaine de jours pour ce lavage par décantation.

Afin d'étudier l'évolution de la structure et de la texture d'un tel précipité pendant le lavage, des échantillons ont été prélevés au cours de cette opération pour être examinés par les techniques de diffraction des rayons X et d'adsorption d'azote à basse température. Pour effectuer les mesures de surface les échantillons ont été, à l'opposé de ceux que nous allons étudier plus tard, désorbés sous vide et à température ambiante de toute eau adsorbée, afin d'éviter la moindre altération de la structure et de la texture. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau I (les échantillons sont caractérisés par le pH de l'eau de lavage au moment de leur prélèvement), mettant en évidence des modifications très importantes de la texture. Ainsi la surface de l'échantillon peu lavé est négligeable et elle évolue au cours de ce traitement pour atteindre à la fin de l'opération 250 m²/g environ.

TABLEAU I

pH de l'eau de lavage :	10	8	7
Surface	$<$ 1 m²/g	180 m²/g	250 m²/g

L'évolution de la structure, telle que le révèle la diffraction des rayons X, est moins importante. Le précipité initial contient du nitrate de potassium bien cristallisé et une phase amorphe qui se manifeste par quelques bandes de diffraction se confondant avec la diffusion continue assez intense. L'échantillon lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage atteignent pH 8 est exempt, aux rayons X, de nitrate de potassium et les diagrammes obtenus sont caractérisés par quelques raies très larges situées à 10,2, 5,1 et 2,5 Å environ. La structure du carbonate basique de nickel incomplètement lavé est donc celle d'un corps mal organisé, presque amorphe. Remarquons que les carbonates basiques de nickel commerciaux que nous avons eu l'occasion d'étudier, présentent tous ce type de structure, ce qui signifie que dans la plupart des cas ces préparations n'ont pas été suffisamment lavées. En effet, les préparations industrielles que nous avons soumises à des lavages ultérieurs se sont comportées de la même manière que le précipité préparé par nos soins : cette opération amène une augmentation considérable de la surface.

Le carbonate basique de nickel ainsi préparé (échantillon K) a une composition chimique légèrement excédentaire en CO_2, répondant sensiblement à la formule globale 1,1 $NiCO_3.Ni(OH)_2$ et il est pratiquement exempt des impuretés : NO_3^- et K^+ inférieures en pourcentage à 1 pour mille. Traité en chauffage rapide sous vide jusqu'à 200°C cet échantillon présente une surface de 305 m²/g environ. Le diagramme de rayons X d'un tel carbonate basique est décrit dans le tableau II (échantillon K) et on peut observer que par rapport à l'échantillon incomplètement lavé cette préparation est beaucoup mieux organisée.

TABLEAU II

Echantillon :	pH 6.6		K			K 1/100		
Cliché Rayons X :	*d*(A)	Remarques :	*d*(A)	I/I₀	Remarques :	*d*(A)	I/I₀	Remarques :
	10,2	large	9,0	0,2	large	7,6	1,0	large
	5,1	large	5,1	0,4		2,45 à 2,7	0,7	bande large
	2,75 à 2,3	bande large	(3,55)	?		1,5	0,4	
			2,75 à 2,3	1,0	bande très large			
			1,56	0,3				
Surface	66 m²/g		307 m²/g			130 m²/g		

En résumé ces expériences mettent en évidence l'importance du lavage des échantillons tant pour leur structure que pour leur texture, et on peut supposer que certains résultats incohérents signalés dans la bibliographie peuvent être expliqués par l'insuffisance de cette opération, d'autant plus qu'on peut constater une légère altération de la composition chimique des préparations. En effet la teneur en CO_2 diminue légèrement, les précipités incomplètement lavés répondant à la formule globale 1,3 $NiCO_3.Ni(OH)_2$.

Influence de la concentration.

Nous avons fait varier simultanément les concentrations des solutions de $Ni(NO_3)_2.6\,H_2O$ et de K_2CO_3 en utilisant des solutions de base diluées au 1/5, 1/10......1/1000.

Les précipités obtenus dans ces conditions ont été appelés suivant la dilution employée K 1/5, K 1/10 etc. ; lavés toujours jusqu'à ce que les eaux de lavage atteignent pH 7, les mesures de surface ont été faites après chauffage sous vide à 200°C.

Les préparations K 1/5 et K 1/10 sont semblables à l'échantillon K obtenu par la double décomposition des solutions concentrées. En effet, la composition chimique, la surface ainsi que la structure de ces trois échantillons sont sensiblement identiques. Par contre, les précipités obtenus avec des solutions plus diluées ont une structure particulière. Ils sont moins riches en CO_2 et leur surface est plus faible que celle des préparations obtenues avec les solutions concentrées (tableau II).

Les diagrames de rayons X pour les composés obtenus en solutions diluées sont caractérisés par une raie forte à 7,6 Å environ, suivie parfois d'une raie faible à 3,7 Å. De plus on peut observer une bande de diffraction dont les bords se situent respectivement à 2,5 et 2,7 Å environ. Le profil de cette bande est caractéristique : elle est asymétrique et s'estompe vers les grands angles de diffraction caractéristique de cristallites bidimensionnels [24].

Pour compléter cette étude concernant les conditions de précipitations nous avons étudié outre l'importance du pH, analysée par la suite, l'influence du sens et de la vitesse sur la précipitation.

On peut obtenir en effet dans certains cas des composés de structure différente suivant qu'on précipite la préparation en versant la solution de sel dans celle de soude ou inversement [25]. Toutefois, dans le cas des carbonates basiques de nickel une telle influence n'a pu être mise en évidence. Il en est de même en ce qui concerne la vitesse de précipitation.

Influence du pH.

Nous avons tracé deux courbes schématisant les variations du pH d'une solution de nitrate de nickel au cours de la précipitation du carbonate basique par une solution de carbonate de potassium. La courbe 1 (fig.1) a été obtenue en employant des solutions concentrées $Ni(NO_3)_2.6H_2O$: 200,0 g/l ; K_2CO_3 : 330 g/l comme pour l'obtention de l'échantillon K, tandis que la courbe 2 exprime les variations du pH dans le cas de la précipitation avec des solutions diluées au centième, correspondant à la préparation de l'échantillon Kl/100 [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$: 2,0 g/l ; K_2CO_3 : 3,3 g/l].

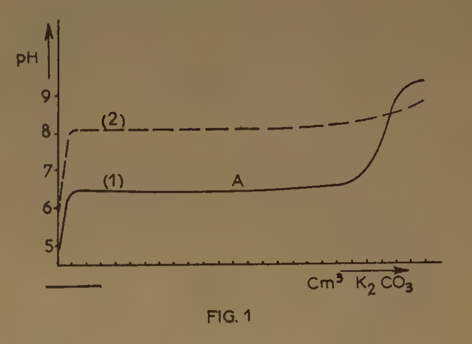


FIG. 1

Le carbonate basique de nickel précipite, en employant les solutions concentrées dès que la première goutte de carbonate de potassium tombe dans la solution de nitrate de nickel. Le pH monte rapidement jusqu'à pH 6,6 pour se stabiliser ensuite à cette valeur, bien que pendant qu'on ajoute de nouvelles quantités de carbonate de potassium, le sel basique continue à précipiter. Ce n'est qu'en fin de neutralisation, quand on a ajouté une quantité de K_2CO_3 correspondant à la formule globale 1,2 à 1,3 $NiCO_3.Ni(OH)_2$ calculée suivant l'équation :

$$2Ni(NO_3)_2.6H_2O + 2K_2CO_3 \rightarrow NiCO_3.Ni(OH)_2.XH_2O + 4KNO_3 + CO_2 . X\ H_2O;$$

que le pH monte à 9 suivi d'une lente augmentation jusqu'au pH du carbonate de potassium. Remarquons qu'il est difficile de déterminer l'endroit exact de cette remontée du pH. En effet quand on se trouve au point A par exemple ou d'une manière générale sur la partie de la courbe parallèle à l'axe des abscisses (fig.1, courbe 1), au bout d'un temps plus ou moins long suivant que l'on est au début ou à la fin de cette partie de la courbe, le pH de la solution monte de lui-même à 8,5 sans nouvelle addition de K_2CO_3. Précisons maintenant, que la courbe 1 a été obtenue en ajoutant 1 cm³ de solution de K_2CO_3 par minute à la solution du nitrate de nickel.

En précipitant le carbonate de nickel avec les solutions diluées (fig. 1, courbe 2) on ne constate pas la formation de ce sel dès l'addition des premières gouttes de la solution de K_2CO_3 à la solution de nitrate de nickel. Le pH monte très rapidement et on ne peut observer la précipitation du carbonate basique qu'à partir du moment où le pH atteint 8,2 environ. Puis, le pH monte lentement jusqu'à celui du carbonate de potassium à la fin de la neutralisation, sans qu'on puisse observer les variations caractéristiques, décelées pendant la précipitation en solutions concentrées.

En se référant aux travaux de Müller et Luber ([26]) on peut penser que pendant la précipitation en solutions concentrées il y aurait formation de bicarbonate de nickel, très instable, se décomposant quasi instantanément (augmentation du pH de 6,6 à 8,5) et donnant des composés à teneur en CO_2 variable. Il y a donc lieu de considérer les précipités obtenus par l'emploi des solutions concentrées comme des mélanges, qui en outre doivent contenir aussi le sel basique précipitant en solutions diluées, se trouvant mêlé aux produits de décomposition du bicarbonate de nickel.

Par contre, dans les solutions diluées le bicarbonate de nickel ne se forme pas et on obtient le carbonate basique répondant sensiblement à la formule 5 $NiCO_3$. 6 $Ni(OH)_2$ caractérisé par une structure particulière (échantillon K1/100, tableau I).

Afin d'étudier la structure et la texture des carbonates basiques obtenus au début de la précipitation en solutions concentrées, nous avons fait réagir la solution de K_2CO_3 sur la solution de nitrate en excès (au lieu de précipiter le carbonate basique en mélangeant les solutions de base à volumes égaux, 16 cm³ de K_2CO_3 furent ajoutés à 60 cm³ de $Ni(NO_3)_2 . 6\ H_2O$, la réaction se faisait alors à pH 6,6).

A ce pH, le système précipité solutions salines est en équilibre instable et l'élimination d'une certaine quantité du précipité le détruit immédiatement. C'est ainsi que pendant la filtration du solide on constate que le filtrat contenant le nitrate de nickel et le carbonate de potassium, qui au début de cette opération était limpide, se trouble peu à peu par formation d'un nouveau précipité s'accompagnant d'un dégagement de gaz carbonique, ce qui semble étayer l'hypothèse de la formation de bicarbonate de nickel au début de la précipitation du carbonate basique en solutions concentrées.

Dans ces conditions de préparation la surface du composé obtenu, mesurée sur les échantillons lavés jusqu'à ce que les eaux de lavage atteignent pH 7, et soumis au chauffage rapide sous vide à 200°C est très faible (66 m²/gr.) comparée à celles des autres préparations citées dans ce mémoire.

L'analyse chimique montre qu'un tel précipité est plus riche en CO_2 que le composé K (formule globale : 1, 3 $NiCO_3$. $Ni(OH)_2$. Quant aux diagrammes de rayons X, ils sont constitués de trois anneaux flous (à 10,3, 5,5 et 2,5 Å environ) correspondant à un solide presque amorphe.

En résumé on peut supposer qu'au début de la précipitation du carbonate basique de nickel en solutions concentrées, il se forme du bicarbonate de nickel qui se décompose quasi instantanément donnant des sels basiques insolubles dans l'eau, dont la structure et la composition chimique sont très mal définies. Aux pH plus élevés, et surtout quand les concentrations des solutions de base diminuent le carbonate basique obtenu normalement dans les solutions diluées, précipite. L'échantillon résultant d'une précipitation en solutions concentrées peut donc être très complexe, ce qui explique les variations de la composition chimique enregistrées d'une préparation à l'autre.

Vieillissement du carbonate basique de nickel.

Si on laisse en contact avec l'eau les préparations obtenues avec les solutions salines concentrées et lavées jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage atteigne 7, on constate une évolution très lente de la structure et de la texture. Simultanément une altération de la composition chimique de l'échantillon peut être observée : la préparation s'appauvrit en CO_2. On peut donc penser que dans ces conditions une hydrolyse lente a lieu, celle-ci d'ailleurs s'amorce probablement déjà pendant le lavage du précipité. Afin d'accélérer ce processus nous avons soumis l'échantillon K à un séjour prolongé dans l'eau chauffée à 96° C. Au cours de ce traitement des échantillons furent prélevés à intervalles réguliers en vue de l'analyse chimique et des études de structure et de texture.

Après une trentaine d'heures de séjour dans l'eau à 96° C, on peut constater sur le cliché de rayons X de l'échantillon prélevé (K 56/30, tableau III), l'apparition de quelques raies nouvelles situées à 3,55 et 1,9 Å environ, indices d'une recristallisation. De plus la raie 1,56 Å accuse un profil différent de celui observé avec l'échantillon initial : elle s'estompe vers les grands angles de diffraction.

Si les changements de la structure sont relativement faibles, la composition chimique varie considérablement. Le rapport CO_2/NiO qui était de 1/2 n'est plus que de 2/5 pour cet échantillon, indiquant une décomposition de la préparation.

Après 50 à 60 heures de chauffage dans les mêmes conditions on peut observer des modifications profondes, tant de la structure et de la texture que de la composition chimique. Les diagrammes des rayons X, obtenus pour de telles préparations (K/56/60, tableau III), indiquent la présence de nombreuses et nouvelles raies de diffraction, dont une grande partie peut être attribuée à l'hydroxyde de nickel à structure légèrement déformée. On remarque aussi que la raie 3,55 Å a pratiquement disparu et que l'intensité de celle située à 9,0 Å environ a diminué. De plus, dans certains clichés on peut observer un faible halo à 10 Å environ.

Il y a donc une quantité considérable de carbonate basique de nickel qui s'est déjà décomposée en hydroxyde, observation corroborée par l'analyse chimique mettant en évidence une nouvelle diminution du rapport CO_2/NiO (tableau III). Il est que la décomposition très avancée amène une diminution notable et brusque de la surface.

Dans une deuxième série d'essais nous avons étudié, dans les mêmes conditions, le vieillissement du carbonate basique précipité en solutions diluées (échantillon K1/100, tableau II). Son comportement est tout à fait différent. Après 25 à 30 heures de chauffage l'organisation cristalline de la préparation est complètement modifiée. On n'observe plus le diagramme caractéristique d'un solide à cristallisation bidimensionnelle, mais celui d'une phase microcristallisée, dont toutefois la taille des cristallites ne dépasse pas quelques centaines d'angströms. L'analyse du diagramme de rayons X obtenu pour une telle préparation (K1/100/56/25, tableau III) permet de conclure qu'elle a très probablement une structure semblable à celle de l'hydroxyde de nickel, dont la maille serait toutefois plus grande (c = 7,6 Å environ) en raison de l'insertion des ions CO_3^{2-}. La composition chimique de ce carbonate basique de nickel le seul que nous ayons pu obtenir sous forme microcristallisée, correspond sensiblement à la formule $1NiCO_3.2Ni(OH)_2$, peu différente de la zaratite naturelle.

TABLEAU III

Echantillon :	K/56/30			K/56/60			K/56/80			K 1/100/56/25		
Cliché Rayons X :	d(A)	I/I_0	Remarques	d(A)	I/I_0	Remarques	d(A)	I/I_0	Remarques	d(A)	I/I_0	Remarques
	9,0	0,4	large	(10,0)			(10,0)			7,6	1,0	
	5,1	0,7		(7,5)			(9,0)			2,7	0,7	
	3,5	0,2		9,0	0,2		7,5	0,2	large	2,5	0,3	large
	2,75 à 2,3	1,0	bande large	5,0	0,8		5,0	0,5		1,5	0,5	
	1,9	0,1	très large	4,4	0,6		4,4	0,8		1,3	0,1	large
	1,56	0,3	estompée	3,5	?		2,7	0,6				
			jusqu'à 1,5 Å	2,7	0,7		2,3	1,0	élargie			
				2,3	1,0	large	1,8	0,4	élargie			
				1,8	0,2	large	1,56	0,5				
				1,56	0,3		1,5	0,3	élargie			
				1,5	0,1	large						
Surface	360 m²/g			370 m²/g			90 m²/g					
Rapport CO_2/NiO	2/5			1/3								

intéressant de noter que cette décomposition partielle entraîne un développement notable de la texture : la surface de cette préparation est de 370 m²/g, à comparer avec 305 m²/g pour l'échantillon initial.

En poursuivant la décomposition lente dans l'eau chauffée à 96° C on obtient après 80 heures de traitement des préparations qui ne contiennent plus que 5% de CO_2 environ. Les rayons X, indiquent que la quantité d'hydroxyde de nickel a encore augmenté au détriment de celle du carbonate (échantillon K/56/80, tableau III). Mais il est important de noter qu'on peut observer l'apparition d'une raie à 7,5 Å environ, que nous attribuons au carbonate basique précipitant normalement en solutions diluées. Parfois on observe aussi un halo de diffraction plus ou moins bien prononcé à 10,0 Å environ, et un autre à 9,0 Å, ce dernier indiquant le résidu de l'échantillon initial. Remarquons enfin, que la décomposition très avancée amène une diminution notable et brusque de la surface.

Enfin, en poursuivant le chauffage dans l'eau à 96° C, ce carbonate basique se décompose brusquement en hydroxyde de nickel, après plus de 150 heures de chauffage, sans que l'on puisse mettre en évidence de composés intermédiaires.

Discussion des résultats expérimentaux et conclusions.

Les expériences exposées au cours de ce mémoire font apparaître que le carbonate basique de nickel obtenu dans les conditions utilisées généralement dans les laboratoires et dans l'industrie, c'est-à-dire en employant des solutions salines relativement

concentrées, ne peut être considéré comme un composé chimique défini. Un tel précipité semble être un mélange assez complexe et l'étude de l'évolution de sa structure et de sa texture au cours de la précipitation en fonction du pH, ainsi qu'au cours du vieillissement ont permis d'avoir quelques renseignements sur sa nature.

Il faut remarquer tout d'abord, qu'il existe probablement, autant qu'on puisse en juger d'après les études de la structure, plusieurs composés qui sont globalement appelés : carbonate basique de nickel. En effet, nous avons pu en caractériser un certain nombre, grâce, à la diffraction des rayons X, mais il faut dire tout de suite que la classification ainsi faite est de nature purement arbitraire, justifiée toutefois par le souci de faciliter l'étude de ces composés, encore si peu étudiés. Dans cette tâche nous sommes obligés de nous inspirer presqu'exclusivement des résultats d'étude de la structure, puisque à l'opposé de l'analyse chimique par exemple, dont l'application donne encore des résultats peu précis en raison de la nature particulière de ces précipités, seuls les rayons X permettent de caractériser la constitution des phases solides résultant de la double décomposition du nitrate de nickel et du carbonate de potassium.

Le carbonate basique le mieux défini parmi ceux que nous avons eu l'occasion d'étudier semble être celui qui précipite en solutions diluées. En effet, il y a lieu de croire que ce précipité de composition chimique approximative $5NiCO_3 . 6Ni(OH)_2$ ne soit pas un mélange, mais une individualité définie.

La cristallisation de ce composé est cependant souvent défectueuse ; la plupart des précipités obtenus, surtout en solutions très diluées, sont constitués de cristallites bidimensionnels et il faut laisser vieillir les préparations dans des conditions particulières pour avoir des cristallites réguliers, qui même dans ce cas ne dépassent pas la dimension de quelques centaines d'angströms. La composition chimique est modifiée au cours de cette recristallisation et le composé répond alors à la formule $1NiCO_3 . 2Ni(OH)_2$. Sa structure peut être considérée comme celle de l'hydroxyde de nickel, dont les feuillets élémentaires sont écartés en raison de l'insertion des ions CO_3^{2-} entraînant une augmentation de la maille cristalline suivant l'axe *c*, qui passe de 4,7 Å à 7,6 Å environ. La surface d'un tel carbonate basique est de l'ordre de 130 m²/g, sensiblement plus faible que celle des préparations obtenues avec les solutions salines plus concentrées, mais correspondant bien à son organisation plus développée.

A l'opposé de ce composé relativement bien défini, nous avons les précipités de structure amorphe, ou tout au moins de structure très peu organisée. Leur composition chimique est également mal définie et peut varier dans des limites assez larges, étant cependant toujours exédentaires en CO_2 par rapport à la formule $NiCO_3 . Ni(OH)_2$. Il est d'ailleurs possible qu'une partie du CO_2 excédentaire soit seulement adsorbé sur le précipité qui est volumineux, car les lavages répétés de telles préparations en éliminent rapidement une partie. Toutefois, on n'arrive jamais à éliminer totalement l'excès de gaz carbonique, même dans les échantillons déjà partiellement recristallisés. D'une manière générale le carbonate basique de structure amorphe est très instable et sa surface peut varier beaucoup suivant les conditions qui ont régi sa préparation. Remarquons aussi, qu'il contient toujours une quantité plus ou moins importante d'ions étrangers qu'on ne peut éliminer sans provoquer une altération de la structure.

Le précipité de structure amorphe les plus stables sont obtenus à basse température (précipitation à 0° C environ), ils vieillissent un peu moins rapidement que les préparations obtenues dans d'autres conditions et recristallisent comme ces derniers sous la forme caractéristique de l'échantillon K.

Toutes les expériences exposées dans ce mémoire semblent indiquer que la préparation K obtenue dans les conditions généralement employées pour la précipitation du carbonate basique de nickel est un mélange, ce qui expliquerait les variations de sa composition chimique. S'il en était ainsi, les clichés de rayons X obtenus pour ce précipité devraient indiquer la présence des divers constituants, celle du carbonate basique précipité en solutions diluées par exemple. Nous avons occasionnellement eu effectivement des préparations qui donnent des diagrammes accusant la présence de la raie à 7,6 Å, mais d'une manière générale, les clichés obtenus ont été ceux que nous avons présenté dans le tableau I. Par contre, certaines préparations obtenues par vieillissement, dans les conditions précisées plus haut, évoquent bien la présence d'un composé à structure différente. Ce comportement fait penser aux hydroxydes doubles [hydroaluminate de Ni ou de cuivre par exemple ([25], [27])] et aux effets imputables aux défauts de cristallisation observés chez les minéraux argileux interstratifiés ([24], [28], [29]). Nous avons alors supposé que ce carbonate basique de nickel n'est pas un simple mélange de composés de structures différentes mais un solide interstratifié dont l'empilement des feuillets élémentaires n'est pas caractérisé par une seule distance de séparation. HENDRICKS et TELLER ([28]), en considérant de tels systèmes, ont proposé une formule dont l'application permet de calculer approximativement les intensités des rayons X diffractés pour

un type d'interstratification supposé. Les résultats ainsi obtenus sont confrontés avec ceux de l'expérience. Plus récemment, MÉRING [30] a proposé une théorie plus précise, permettant l'analyse directe des résultats expérimentaux, que nous n'avons pas encore pu appliquer.

Nous avons admis que :

— le carbonate de nickel qui précipite en solutions concentrées est un composé interstratifié formé de deux constituants d'écartements élémentaires de 7,6 et 10,3 Å environ, correspondant respectivement aux plus grandes équidistances du carbonate basique obtenu à pH 6,6 et du carbonate basique précipitant en solutions diluées et que nous avons vu se former successivement pendant la précipitation de l'échantillon K ;

— ces deux constituants y ont une abondance égale ;

— la succession des séquences est complètement désordonnée.

En calculant d'après la formule d'HENDRICKS et TELLER l'intensité des rayons X diffractés par un tel modèle on se trouve en bon accord avec l'expérience.

La réalité est sans doute plus complexe et de nouvelles expériences sont certainement nécessaires pour élucider la structure précise du carbonate basique précipité en solutions concentrées. Toutefois le schéma simple que nous avons admis pour sa structure explique d'une façon satisfaisante les observations exposées dans ce mémoire. Par exemple, les variations de la composition chimique ainsi que celle de la structure peuvent facilement être reliées à l'abondance respective des deux constituants d'écartements élémentaires 7,6 et 10,3 Å environ. Au cours du vieillissement de ce carbonate basique dans l'eau chauffée à 96°C la séparation complète des deux constituants se produit, accompagnée d'une décomposition en hydroxyde de nickel, qui peut avoir une structure plus ou moins pertubée. Remarquons que si on veut utiliser ce composé comme produit de départ pour étudier, par exemple, l'activité des masses de contact obtenues par sa décomposition partielle ou totale, il convient d'en préparer une quantité suffisante pour toutes les études, si on veut s'assurer la comparabilité stricte des résultats.

L'ensemble de cette étude semble indiquer que la structure des carbonates de nickel est issue de celle de l'hydroxyde, comme cela se présente d'ailleurs pour les autres sels basiques de ce métal [31].

Il faut les considérer comme des composés à structure feuilletée et les ions CO_3^{2-} qui y sont insérés provoquent selon leur nombre et leur disposition, qui peuvent être plus ou moins réguliers, une augmentation de la maille initiale de l'hydroxyde.

BIBLIOGRAPHIE

(1) B. G. HUTTIG. — *Handbuch d. Katalyse*, Bd. IV, VI, Springer, Vienne, 1943.
(2) R. FRICKE et coll. — *Z. f. anorg. Chem.*, à partir de 1930.
(3) M. MATHIEU. — *J. Chim. Phys.*, **47**, (1950), 223.
(4) M. PRETTRE. — *J. Chim. Phys.*, (1950), **47**, 99. Conférence faite à l'Association française des Techniciens du Pétrole, Paris, 1951.
(5) B. IMELIK et Y. CARTERET. — *Bull. Soc. Chim.* (1951), **18**, 864.
B. IMELIK, S. TEICHNER et Y. CARTERET. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48**, 338.
Y. CARTERET. — Ce colloque.
(6) B. IMELIK, M. MATHIEU, S. TEICHNER et M. PRETTRE. — Ce colloque.
(7) M. PRETTRE, B. IMELIK, L. BLANCHIN et M. PETITJEAN. — *Angew. Chemie*, (1953), **65**, 549.
B. IMELIK, M. PETITJEAN et M. PRETTRE. — *C. R.* (1954), **238**, 900.
(8) R. TERTIAN et D. PAPÉE. — *C. R.* (1953), **236**, 1565.
D. PAPÉE et R. TERTIAN. — *C. R.* (1953), **236**, 1668.
J. CHARRIER et D. PAPÉE. — *C. R.* (1953), **237**, 897.
(9) John G. DEAN. — *Industr. Eng. Chem.* (1952), **44**, 985.
(10) M. BERTHIER. — *Ann. Chim. et Phys.* (1820), **12**, p. 52.
(11) Rose. — *Ann. d. Phys. u. Chem.* (1851), **84**, 651.
(12) SETTERBERG. — *Pogg. Ann.* (1830), **19**, 53.
(13) J. LEFORT. — *C. R.* (1848), **27**, 268.
(14) D. STROMHOLM. — *Ark. Kem. Min.* (1906), **2**, 1.
(15) B. SILLIAM. — *Amer. J. Sci.*, (1848), **2**, 3, 407 ; **4** (1848), 248.
(16) J. I. SMITH et G. J. BRUSH. — *Amer. J. Sci.* (1853), **2**, 16.
(17) A. MARTINEZ ALCIBAR. — *Revista Minera* (Madrid), 1850 p. 302 ; 1851, p. 175.
(18) W. W. BECK. — *Ver. Russ. Min. Ges.*, 1890, p. 310.
(19) F. SLAVIK. — *Neues Jahrbuch f. miner. Geol.*, Bd. II, 1926, p. 336.
(20) E. COHEN. — *Mitt. natur. Ver. Neu. Vorpommern und Rügen* (1903), **35**, 1.
(21) E. S. LARSEN. — *U. S. Geol. Surw. Bull.* (1921), **679**, 158, 174.
(22) A. PELLOUX. — *Periodico di Min. Roma*, (1931), p. 44.
(23) M. FENOGLIO. — *Periodico di Min. Roma* (1934), pp. 33, 265.
(24) A. J. C. WILSON, *X-Rays Optics*, London (1949).
(25) Y. CARTERET et B. IMELIK. — *C. R.* (1952), **234**, 843.
(26) E. MULLER et A. LUBER. — *Z. anorg. Chem.* (1930), **187**, 209.
(27) J. LONGUET-ESCARD. — *C. R.* (1948), **226**, 579 ; *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 238.
(28) S. B. HENDRICKS et E. TELLER. — *J. Chem. Phys.* (1942), **10**, 147.
(29) J. MERING. — *Mém. des Services Chimiques de l'Etat* (1951), **36**, 272.
(30) J. MERING et Mme J. LONGUET-ESCARD. — *C. R.* (1953), **236**, 1501, 1577.
(31) W. FEITKNECHT. — *Kolloid. Z.* (1940), **92**, 257 ; (1940), **93**, 66.

DISCUSSION

M. Imelik. — J'ajouterai simplement à l'exposé quelques données concernant la décomposition thermique du carbonate basique de nickel. Nous avons fait cette étude en employant divers modes de chauffage et nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour l'hydroxyde, soit par MM. Tsangarakis et Sibut-Pinote, soit par M. Merlin (*Thèse*, Lyon, 1954). En soumettant les échantillons de carbonate basique de nickel à un chauffage rapide (2°/min.) soit à la pression atmosphérique, soit sous vide, nous obtenons à 400° C environ un oxyde de nickel possédant une surface de 140 m^2/g. En employant le « chauffage à isothermes successifs », la décomposition du carbonate basique est totale dans les deux cas à 200° C et l'oxyde présente une surface de 250 m^2/g environ. Le frittage intervient d'une façon très notable à partir de 250° C environ.

Il faut signaler également qu'en décomposant le carbonate basique de nickel sous vide, soit en chauffage rapide, soit en « chauffage à isothermes successifs », nous obtenons à 400° C dans le premier cas, à 200° C dans le second cas, des oxydes de nickel verts, dont la susceptibilité magnétique est de l'ordre de $9{,}5.10,^{-6}$ soit peu différente de celle de l'oxygène stœchiométrique. Par contre, en opérant à la pression atmosphérique dans les mêmes conditions de chauffage, nous obtenons aux températures correspondantes des oxydes de nickel noirs, dont la susceptibilité magnétique est presque cinq fois plus élevée.

M. Sibut. — Nous voudrions signaler que, au cours de la déshydratation sous vide (10^{-3} mm de mercure) de l'hydroxyde de nickel, nous avons observé plusieurs changements de couleurs : vert → noir → vert → noir → vert, au cours de la perte de l'eau de constitution à température constante (150° C).

L'EMPOISONNEMENT DE L'HYDROGÉNATION CATALYSÉE PAR LE NICKEL

par G.-M. SCHWAB et MARIANNE WALDSCHMIDT
(Munich, Institut de Chimie Physique de l'Université)

SOMMAIRE

D'après certaines expériences sur un catalyseur progressivement empoisonné, la vitesse de réaction est une fonction linéaire de la quantité présente de poison. Mais il est d'autres expériences où la même fonction n'est pas linéaire et révèle une sensibilité décroissante du catalyseur au poison quand celui-ci augmente. Pour expliquer ces différences, nous avions précédemment supposé que dans le premier cas le catalyseur est formé de cristaux simples et dans le second de particules poreuses polycristallines. Divers échantillons de nickel ont été préparés à partir de particules de dimensions différentes de carbonate de nickel. La vitesse et l'énergie d'activation d'une hydrogénation ont été mesurées sur chacun de ces catalyseurs à divers degrés d'empoisonnement. Il a été trouvé qu'en réalité la surface d'un catalyseur très divisé se comporte de manière homogène en ce qui concerne la sensibilité au poison et l'énergie d'activation, tandis que les catalyseurs en particules plus grosses polycristallines présentent une sensibilité décroissante au poison et une énergie d'activation croissante. Une anomalie intéressante résulte de l'agrégation des particules primaires au cours de la catalyse.

Introduction.

Dans une note précédente [1], nous avons attiré l'attention sur le fait qu'il y a deux types de courbes relatives à l'activité k d'un catalyseur hydrogénant en fonction de la concentration c de poison. Le premier type est la courbe classique de MAXTED [2] : l'activité décroît de manière rectiligne jusqu'à un point où la pente de la courbe diminue brusquement (fig. 1 en haut à gauche). MAXTED a déjà montré que tout cela se passe dans la portion linéaire de l'isotherme d'adsorption du poison (fig. 1 en bas à gauche), de sorte que la différence entre l'action apparente et l'action vraie du poison (fig. 1 en bas à droite) est insignifiante. Ce type de courbe ne peut être interprété qu'en invoquant des centres actifs du catalyseur à sensibilité et activité homogènes, auxquels fait suite une autre espèce de centres après le point d'intersection. Il y a beaucoup d'exemples de ce type.

Le second type de courbe correspond à une décroissance exponentielle de l'activité k quand c augmente (par exemple fig. 1 en haut à droite). Ce type se rencontre aussi dans de nombreux cas. Or, il y a deux possibilités pour expliquer une telle courbe. On peut imaginer qu'à la surface du catalyseur, il existe une série de centres d'activité décroissante, empoisonnés selon le même ordre. En fait, nous avons réussi sur un exemple [3] et CONSTABLE [4] sur un autre, à traiter cette hypothèse de manière quantitative. Pour cela, on utilise le fait que, le long de la courbe descendante, l'énergie d'activation va croissant.

L'autre explication de ces deux faits est la suivante : il y a des arguments théoriques en faveur d'une augmentation de l'énergie d'activation et, par conséquent, d'une diminution de l'activité quand se recouvre progressivement une surface homogène qui adsorbe un poison donateur d'électrons [5].

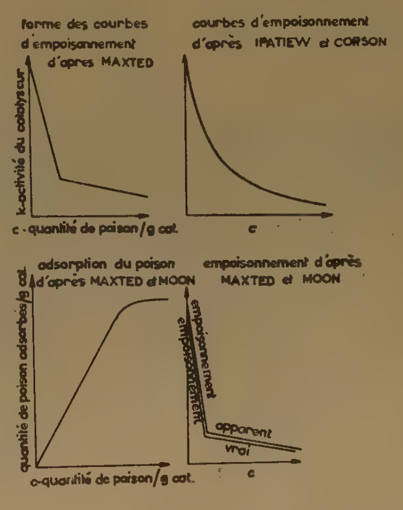


Fig. 1.

Cependant, cette supposition paraît peu probable parce que nous avons trouvé les deux espèces de courbes pour une même réaction catalysée par des catalyseurs préparés de manière tout à fait analogue [6, 7]. On ne peut pas admettre que, dans un même système chimique, le dit effet tantôt se réalise et tantôt ne subsiste point.

A la place, nous avons suggéré l'idée [1] que le paramètre responsable soit le degré de dispersion du catalyseur ou mieux de son matériau d'origine. Il apparaît qu'on trouve des lignes droites à partir de petites particules de $NiCO_3$, et des courbes à partir de grosses particules. Le but du présent travail est de justifier cette opinion.

Méthode expérimentale.

Dans un cylindre de flottation (fig. 2 à droite), une certaine quantité de carbonate de nickel a été séparée en fractions, dont le diamètre microscopique des particules est indiqué dans le tableau I. Les microphotographies des produits sont représentées

Tableau I

Symbole	Temps de sédiment. sec	Diamètre des grains mm	Diamètre moyen mm
Ni I	0 - 30	0.26 - 0.133	0.193
Ni II..........	30 - 75	0.17 - 0.0565	0.1056
Ni III	75 - 195	0.124 - 0.0235	0.0723
Ni IV	195 - 375	0.0352 - 0.0085	0.0186
Ni V	375		0.011

sur les figures 3 et 4 en haut à gauche. Dans un four de réduction tournant (fig. 5 en bas), les poudres ont été réduites par de l'hydrogène pendant 3-4 h. : *a)* à 330° et *b)* à 420°. Il en est résulté dix catalyseurs désignés, relativement au degré de dispersion, par les nombres I-V, et relativement à la température de réduction, par les lettres A ou B. Ils furent introduits, en atmosphère d'hydrogène, dans une série d'ampoules (fig. 7 en haut) qu'on ferma à la lampe parce qu'ils sont fortement pyrophoriques. Les microphotographies de ces catalyseurs, en suspension dans du collodion, sont représentées sur les figures 4, 5, et 6 (en haut). On voit que les particules de nickel ont à peu près la grandeur des particules de carbonate à partir desquelles elles se sont formées, sauf les fractions les plus fines AIV, AV, BIV et BV qui se sont considérablement agglomérées, ce qui s'avérera important par la suite. La figure 6 (en bas) contient deux photographies de Ni AV prises au microscope électronique de l'Université de Munich (nous remercions sincèrement ici MM. Rollwagen et Kindler). On observe encore l'agglomération et la structure poreuse des particules secondaires.

Avec ces catalyseurs, nous avons hydrogéné une solution de 80 g d'ester éthyl-cinnamique (*éb* : 140-141° sous 14 mm.) dans l'alcool pur. Cette solution fut maintenue au-dessus d'un peu de nickel en atmosphère d'hydrogène pour la protéger des poisons occasionnels. Comme poison, nous avons employé une solution de 53 m d'éthylmercaptan dans 250 cm³ d'alcool pur, conservée dans l'hydrogène.

L'appareil d'hydrogénation est représenté sur la figure 2 (à gauche). La solution contenant le catalyseur se trouvait dans l'ampoule S. Elle était secouée 100 fois par minute dans un thermostat et le volume d'hydrogène absorbé était mesuré à pression constante (manomètre M) par le volume d'eau provenant du flacon de Mariotte N et remplaçant l'hydrogène dans la burette B à température constante (chemise V). L'air était rigoureusement exclu, parce que l'oxygène est un poison très violent. On remplissait tout l'appareil d'hydrogène pur électrolytique, puis on introduisait 25 cm³ de la solution de l'ester et le contenu d'une ampoule de nickel en contre-courant d'hydrogène ; on renouvelait l'hydrogène et on déclenchait la réaction en commençant à agiter. Après avoir mesuré une courbe d'hydrogénation, on ajoutait de la même manière une nouvelle portion de nickel ou bien 0.1-1 cm³ de la solution du poison, et les mesures et les additions étaient alors reprises.

Pour mesurer l'énergie d'activation apparente, le thermostat était réglé successivement à 0° C et à 20° ou 30° C. Quelques mesures à trois températures différentes montrèrent la validité de l'équation d'Arrhénius.

Résultats.

Si l'oxygène est totalement absent, la réaction est toujours strictement d'ordre zéro et n'a pas de période d'induction, comme le montrent les exemples de la figure 8 (ici, α indique la pente de la ligne et M le volume total en cm³ de la solution de mercaptan présent)

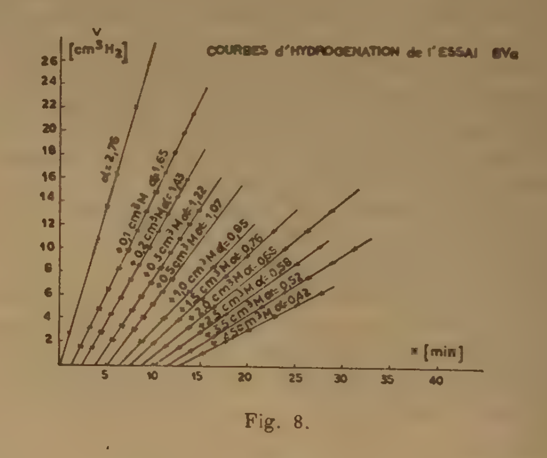


Fig. 8.

Dans les figures 9-18 (en bas), les vitesses ainsi mesurées, ramenées à 1 g de nickel, sont représentées en fonction de la quantité de poison présente, en cm³ par gramme de nickel. Les parties supérieures des diagrammes montrent les énergies d'activation, mesurées pour les mêmes empoisonnements.

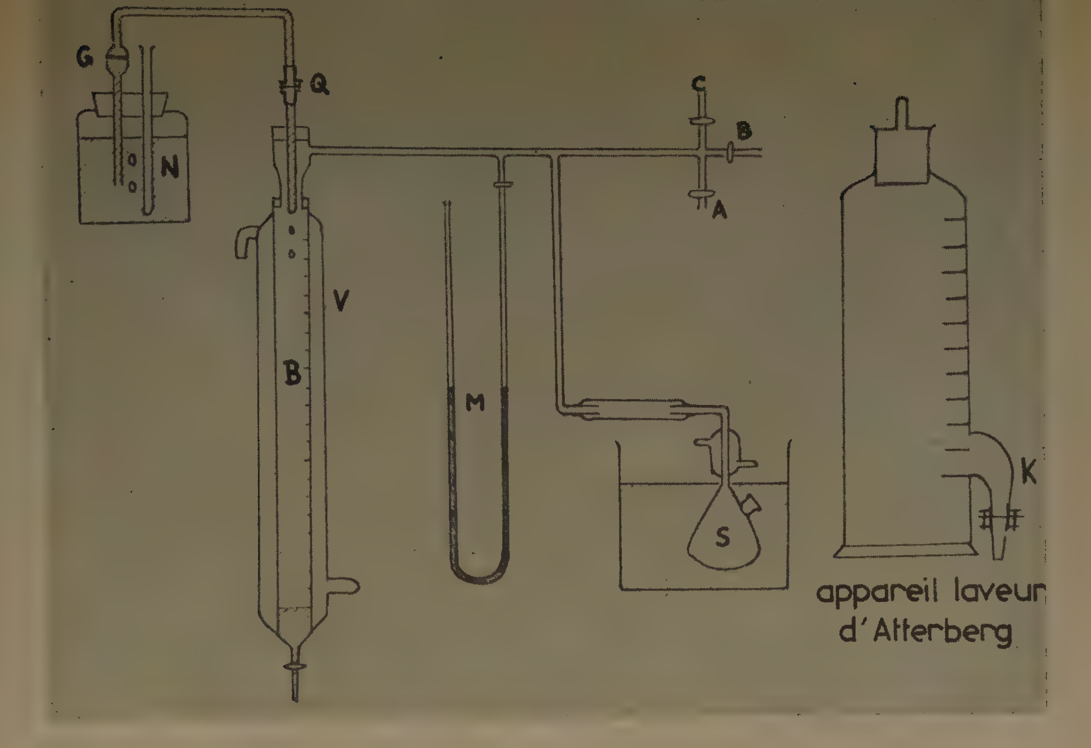


Fig. 2.

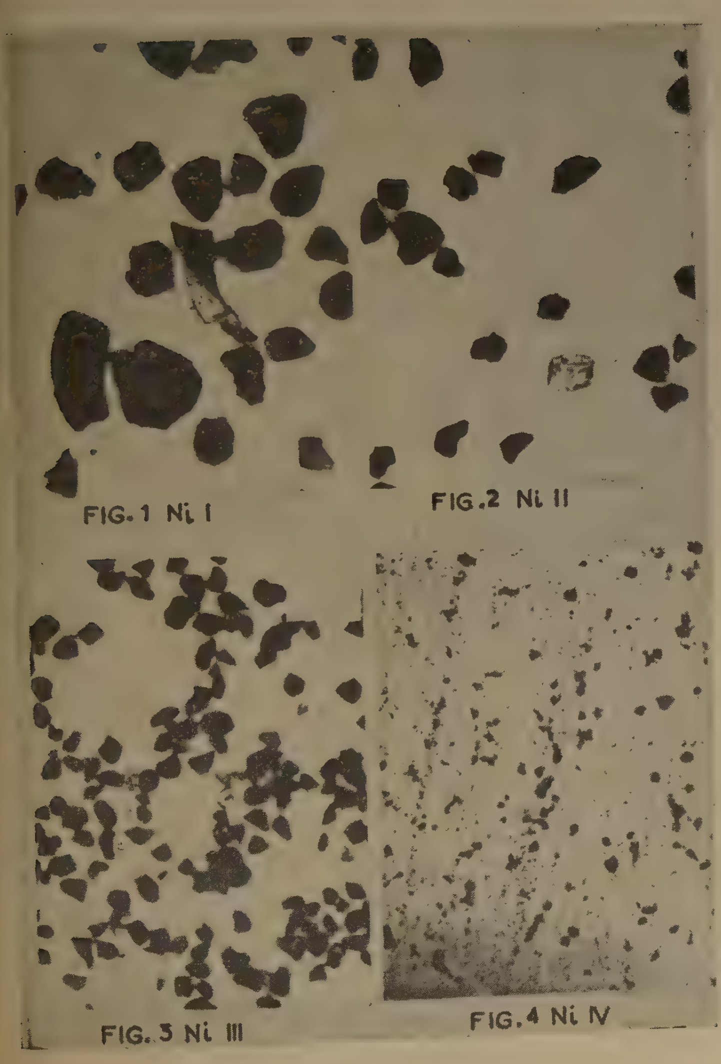


Fig. 3.

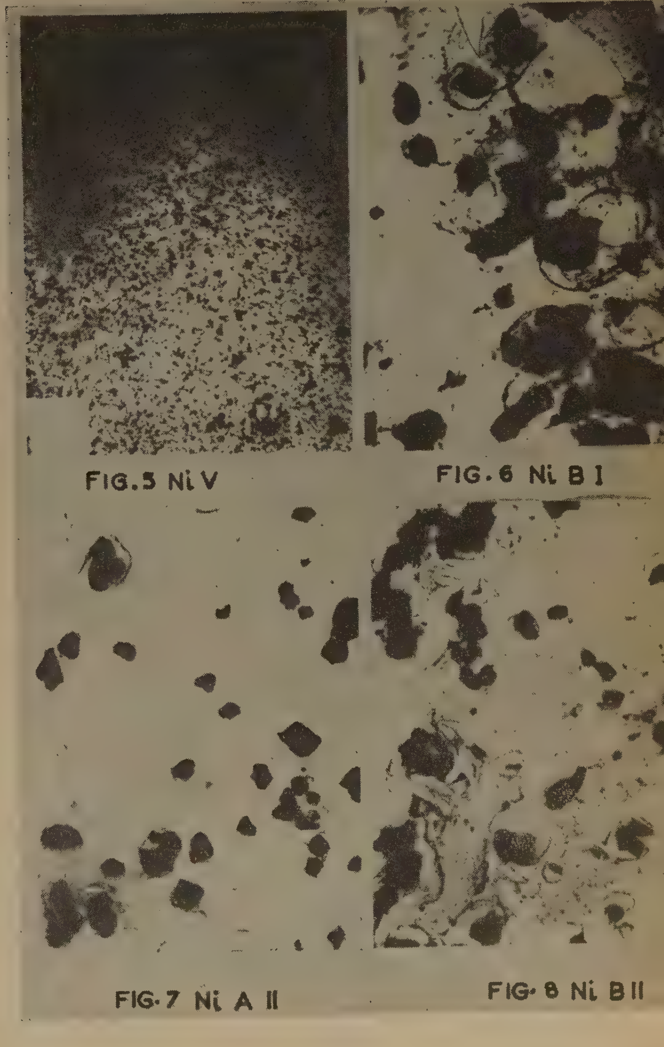


Fig. 4.

FIG. 9 Ni A III

FIG. 10 Ni B III

FIG. 11 Ni A IV

FIG. 12 Ni B IV

Fig. 5.

FIG. 13 Ni A V

FIG. 14 Ni B V

FIG. 15 Ni A V

FIG. 16 Ni A V

MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Fig. 6.

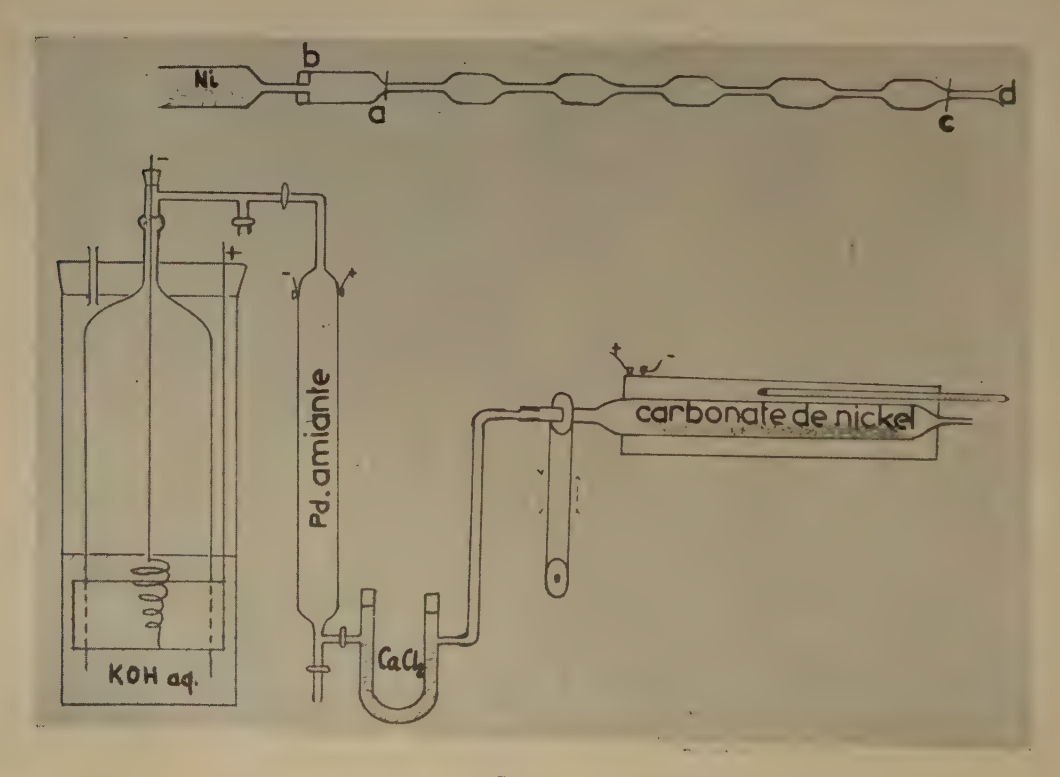


Fig. 7.

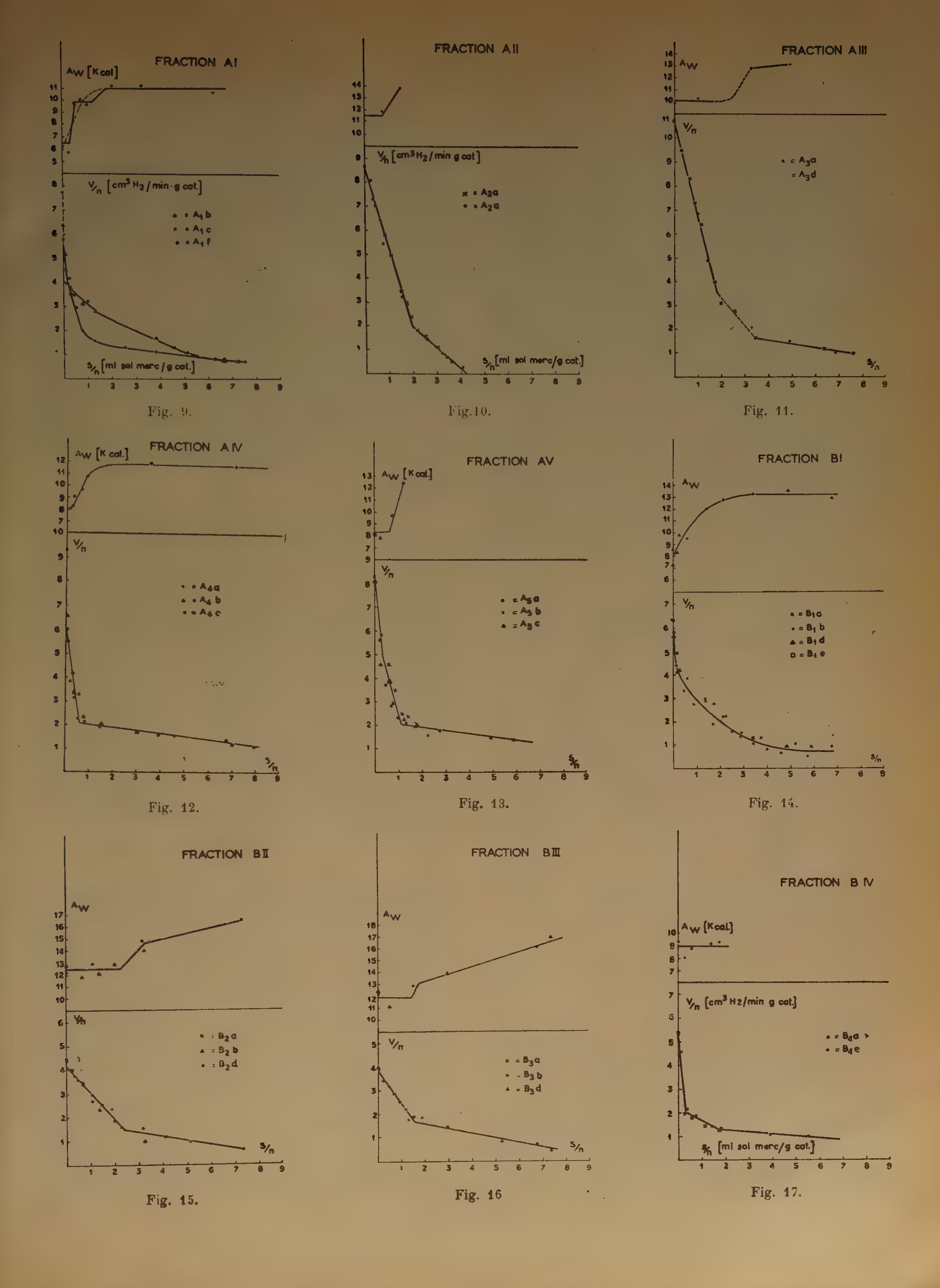


Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 15. Fig. 16 Fig. 17.

On voit que les diagrammes se divisent en trois groupes :

1° avec les catalyseurs A 1 (fig. 9) et B 1 (fig. 14), la courbe d'empoisonnement est nettement du type exponentiel, sans présenter de point anguleux entre une branche à pente raide et une branche presque horizontale. En même temps, l'énergie d'activation s'élève continuellement d'une valeur initiale de 6-8 kcal/mole jusqu'à une limite de 11-13 kcal/mole ;

2° avec les catalyseurs A II (fig. 10), A III (fig. 11), B II (fig. 15) et B III (fig. 16), la courbe comprend deux branches d'inclinaison différente (type de MAXTED) ; corrélativement, l'énergie d'activation est d'abord constante, égale à 10-12 kcal./mole environ, puis s'élève brusquement au point d'inflexion à des valeurs plus élevées qui croissent lentement ;

3° avec les catalyseurs A IV (fig. 12), A V (fig. 13), B IV (fig. 17) et B V (fig. 18), les courbes d'empoisonnement et de l'énergie d'activation sont également du type MAXTED, mais la première addition de poison provoque une chute énorme de l'activité, qui n'est accompagnée par aucune anomalie de l'énergie d'activation.

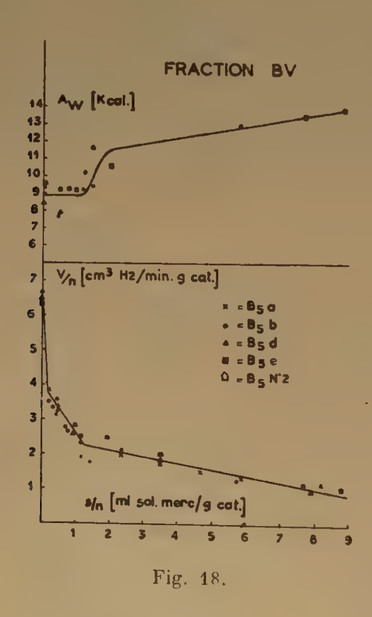


Fig. 18.

Discussion.

Il est évident que l'hypothèse émise dans l'introduction, sur la base d'un matériel expérimental un peu occasionnel, selon laquelle l'apparition des courbes linéaires ou exponentielles est liée au degré de dispersion de la matière d'origine des catalyseurs, a été complètement confirmée par nos résultats. Le type I, de forme exponentielle, se manifeste avec des catalyseurs préparés à partir d'un carbonate constitué de particules plus grandes que 0.2 mm, tandis que tous les catalyseurs plus fins donnent des diagrammes bilinéaires.

Il est très vraisemblable (voir [1]) que des agrégats de petits cristaux de nickel se forment par la réduction de grandes particules de carbonate. Entre ces cristaux du squelette, il y a des espaces vides, des pores et des joints. Ainsi, il y aura des atomes de nickel dans des positions très différentes, non seulement dans les faces, les arêtes et les sommets des cristaux, mais aussi dans des cavités, des trous, des sommets négatifs, etc. Les énergies libres de ces atomes peuvent aisément être rangées en une série assez continue, et une distribution statistique des centres actifs s'établit entre ces énergies. En fait, nous avons calculé que les centres du type I, obéissent à une telle distribution, correspondant à une température virtuelle d'équilibre située entre la température de la préparation et celle des mesures catalytiques.

D'autre part, quand on réduit des grains de carbonate inférieurs à 0.1 mm, il peut y avoir formation de cristaux uniques de nickel ou, au moins, d'agrégats plus simples et plus labiles. Dans la surface de ces cristaux isolés, il n'y aura qu'un nombre limité de positions possibles, c'est-à-dire les différentes faces, arêtes et sommets. Alors, la distribution des centres actifs ne s'établira plus en une courbe continue. Une seule de toutes ces positions, peut-être la face (110) ([8]), forme des centres actifs qui, par conséquent, sont tous de même efficacité et sensibilité. Avec une grande quantité de poison, à droite du point d'intersection, ces centres sont tous empoisonnés, et une autre espèce de centres se charge de la catalyse. La meilleure preuve en faveur de cette interprétation est le fait que dans les quatre exemples de ce type, l'intersection est accompagnée par une plus ou moins brusque augmentation de l'énergie d'activation.

Le même fait s'avère pour les diagrammes du type III. Le phénomène particulier dans ce type est la chute abrupte de l'activité à la première dose de mercaptan. Elle n'est accompagnée par aucune augmentation de l'énergie d'activation. Ici, donc, on a affaire à une espèce de centres qui ont la même efficacité que les centres suivants, mais qui sont éliminés déjà par des traces de poison. Il ne reste plus qu'à présumer qu'une molécule de poison élimine un plus grand nombre de ces centres. Il nous semble que cette particularité a un rapport avec l'agglomération ultérieure que nous avons constatée exclusivement dans ces préparations (voir fig. 3 en bas à droite, fig. 4 en haut à gauche, fig. 5 en bas et surtout fig. 6). On peut s'imaginer que, dans les surfaces de deux cristaux adjacents,

il y a des centres situés côte à côte dont deux ou plus peuvent se lier à une seule molécule de poison et participer à ses électrons. Cependant, ces centres n'ont aucune position cristallographique extra-ordinaire, qui influencerait l'énergie d'activation, parce qu'ils se sont formés tous hors des cristaux indépendants de carbonate.

Conclusion.

Ces mesures ont confirmé le point de vue que les deux types différents de courbes d'empoisonnement sont dus à des différences dans l'état de dispersion de la matière première des catalyseurs. Il se produit, dans la structure superficielle des catalyseurs, des différences qui sont spécifiées. Un troisième type de courbes est dû à l'agglomération ultérieure des catalyseurs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G.-M. SCHWAB. — *Proc. Intern. Symp. React. Sol.*, Gothenburg, 1952, p. 515.
(2) E. B. MAXTED, par exemple cité par M. BACCAREDDA dans *Handbuch der Katalyse*, tome 6, p. 234, Vienne, 1943.
(3) G.-M. SCHWAB et D. PHOTIADES. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1944), **77**, 296.
(4) F. H. CONSTABLE. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.* (1925), **22**, 738.
(5) Voir par exemple M. BOUDART. — *J. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 531.
(6) G.-M. SCHWAB et L. RUDOLPH. — *Z. phys. Chem.* (1931), **B 12**, 427.
(7) G.-M. SCHWAB et W. BRENNECKE. — *Ibidem* (1934), **B 24**, 393.
(8) O. BEECK, SMITH et A. WHEELER. — *Proc. Roy. Soc.* (1940), **A 177**, 62.

DISCUSSION

M. Natta. — Le fait très intéressant que des catalyseurs, ayant la même constitution chimique mais des dimensions de grains différentes, se comportent différemment en ce qui concerne l'empoisonnement, pourrait être dû aussi à des raisons autres que celles indiquées par M. SCHWAB.

Dans le cas de catalyseurs formés par des agrégats de plus grandes dimensions, l'empoisonnement pourrait avoir lieu d'une manière plus rapide dans les zones extérieures qui sont les plus accessibles au poison. Dans ce cas, au lieu que soient bloqués d'abord les centres les plus actifs et ensuite ceux qui sont moins actifs, il peut arriver que des centres plus actifs présents dans les zones moins aisément accessibles ne soient bloqués qu'après le blocage de centres moins actifs se trouvant dans des zones plus accessibles.

Je demande si M. SCHWAB a pris en considération ces possibilités.

M. Schwab. — Certainement la question de l'empoisonnement de l'intérieur des pores a de l'importance, mais je doute que l'on puisse trouver une explication liée à ce que la distribution de l'activité des centres dépendrait des dimensions des grains. Il ne s'agit pas d'expliquer l'activité absolue des grains, mais cette variation de la distribution.

M. Sachtler. — Selon la théorie de STRANSKI et KAISCHEW, les sommets et arêtes des cristaux stables sont « arrondis » par des faces moins stables. La contribution de ces faces à la surface totale est négligeable pour les gros cristaux, mais peut jouer un rôle important dans les surfaces des petits cristaux. Pourtant, les expériences de l'auteur indiquent que ce sont justement les gros cristaux qui possèdent une plus grande diversité de centres actifs à leur surface et le résultat est contraire à ce que l'on pourrait attendre si l'on supposait que la diversité des faces cristallines à la surface soit la seule cause du phénomène des centres actifs.

M. Schwab. — Pour expliquer les résultats observés sur la courbe expérimentale dans le cas des grosses particules, il faut admettre un plus grand nombre d'espèces de centres ou de positions à la surface des grosses particules que dans le cas des monocristaux. C'est pour cette raison que la théorie de STRANSKI et KAISCHEW ne suffit pas par elle-même, puisqu'elle donne les mêmes faces externes pour les deux cas, seulement dans une proportion quantitative différente.

M. Le Goff — Il y a, selon M. SCHWAB, des arguments théoriques en faveur d'une augmentation de l'énergie d'activation *vraie* de l'acte chimique, quand la surface se recouvre progressivement de poison. Il a effectivement constaté que les énergies d'activation *mesurées* augmentaient avec le degré d'empoisonnement, mais WHEELER a montré, et nous le précisons dans une communication ultérieure, que la présence d'une substance contaminante peut, dans certains cas, provoquer une *diminution* de l'énergie d'activation *apparente* (l'énergie d'activation vraie étant supposée constante).

Ce fait est dû à une importance relative plus grande des phénomènes de transport de matière dans des pores de catalyseurs empoisonnés superficiellement.

Il existe donc deux processus agissant en sens inverse : quand la quantité de poison augmente, l'énergie d'activation vraie augmente, mais le rapport de l'énergie apparente à l'énergie vraie peut diminuer.

Je demande à M. le Professeur SCHWAB s'il n'a jamais observé de perturbations dues à ces phénomènes de diffusion dans les pores.

M. Schwab. — Malheureusement, l'intervalle de températures où nous pouvons travailler est assez étroit puisque, au-dessous de — 15° les vitesses de réaction sont trop faibles, tandis que, au-dessus de + 40°, les catalyseurs ne sont plus stables. En tout cas, entre ces limites, nous n'avons pas observé d'écarts à l'équation d'ARRHÉNIUS, ce qui prouverait un effet des pores. Etant données les dimensions des particules, je ne crois pas que les pores jouent un rôle considérable dans notre cas.

M. Imelik. — L'hypothèse du mécanisme de l'empoisonnement émise par M. le Professeur SCHWAB et M[lle] WALDSCHMIDT repose sur la texture des particules obtenues par la réduction du carbonate de nickel. Si les grains de carbonate de nickel étaient supérieurs à 0,1 mm, on obtiendrait des agrégats lacunaires constitués de petits cristaux de nickel statistiquement répartis. Par contre, les grains de carbonate de nickel inférieurs à 0,1 mm donneraient, à la suite de la réduction, des cristaux uniques de nickel. Cette proposition peut être vérifiée d'une part par les mesures d'adsorption à basse température et, d'autre part, par la mesure de la taille des cristallites à l'aide de la diffraction des rayons X. En effet, le nickel réduit obtenu

par réduction des grains de carbonate de nickel supérieurs à 0,1 mm devrait avoir une surface plus grande et les cristallites de nickel qui constituent l'agrégat devraient être plus petits que dans le cas des catalyseurs obtenus par réduction des grains de carbonate de nickel inférieurs à 0,1 mm.

M. Schwab. — Naturellement, les conclusions tirées dans notre communication ont besoin de confirmations expérimentales ; aussi bien des mesures de la surface des échantillons et des examens par les rayons X sont en cours.

M. Broeder. — Nous avons trouvé un abaissement notable du moment à saturation du nickel supporté si l'on y adsorbe de l'hydrogène. Tout récemment, M. Silwood et ses collaborateurs (*J. am. chem. Soc.*, 1954, **76**, 2281) ont trouvé le même effet ; ils ont étendu leurs recherches à d'autres gaz adsorbés par le nickel très finement dispersé sur gel de silice ; les dimensions des particules du nickel étaient du même ordre de grandeur que les nôtres (environ 50 Å de diamètre). En outre, ils ont trouvé le même effet pour l'éthylène et un élèvement de l'aimantation du nickel en utilisant de l'azote et de l'oxygène.

Cela pourrait être expliqué, au moins quantitativement, par un changement du degré de remplissage de la bande des électrons dans le nickel métallique. Il faut que l'influence des gaz adsorbés décroisse fortement si l'on a affaire à des particules plus grandes, parce que le rapport des atomes superficiels aux atomes internes décroît.

Il me semble que le comportement magnétique des catalyseurs au nickel de M. Schwab pourrait ajouter des données intéressantes à ses belles recherches, quoique je pense que leur interprétation serait difficile.

ANALYSE DE LA SURFACE D'UN CATALYSEUR MIXTE PAR MESURES D'ADSORPTION

par L. D'OR et A. ORZÉCHOWSKI
(Université de Liége, Institut de Chimie Générale).

SOMMAIRE

Nous avons étudié une série de catalyseurs mixtes Ni-oxyde de cérium préparés dans des conditions standardisées.

La nature de la surface de ces catalyseurs a pu être analysée par des mesures d'adsorption d'azote aux basses températures et d'hydrogène à 180° C et à la température de l'azote liquide.

Les résultats obtenus ont été confirmés par des mesures d'adsorption de phénol à 180° C.

Nous avons eu l'occasion d'étudier l'action promotrice des oxydes de cérium dans la catalyse de l'hydrogénation du phénol en phase gazeuse par le nickel ([1], [2]).

L'activité des catalyseurs mixtes (Ni, CeO_2) rapportée au gramme de catalyseur et mesurée par la vitesse initiale de la réaction d'hydrogénation passe par un maximum très marqué pour une composition du catalyseur correspondant à une fraction molaire d'environ 0,5 de chacun des constituants.

Dans le but d'obtenir des indications sur le mécanisme de cette action promotrice, nous nous sommes proposé d'analyser la surface de ces catalyseurs mixtes.

Etant donné la forme finement granulaire de ces derniers, les méthodes interférentielles n'ont pu fournir que des renseignements très incomplets et seulement qualitatifs.

C'est pourquoi nous avons tenté d'arriver à une connaissance de la nature et de l'état des plages superficielles par de simples mesures d'adsorption.

Par des mesures volumétriques d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide (méthode B.E.T.), nous avons déterminé tout d'abord la surface unitaire totale des catalyseurs en fonction de leur composition.

Après avoir contrôlé que l'hydrogène n'est pas adsorbé par l'oxyde cérique (ni par son produit de réduction partielle par l'hydrogène) à la température de la catalyse (180° C) et sous la pression atmosphérique, nous avons mesuré la capacité d'adsorption des différents catalyseurs pour l'hydrogène dans ces dernières conditions.

Moyennant l'hypothèse, rendue plausible par nos observations, que la dissolution de l'hydrogène dans les cristaux de nickel ne constitue qu'un phénomène secondaire, nous avons déduit de cette capacité d'adsorption la part de la surface totale occupée par le nickel.

Cette dernière donnée s'est révélée insuffisante pour permettre l'interprétation de l'influence de la composition du catalyseur sur l'activité catalytique.

Les études de O. Beeck ([3]) sur du nickel pur obtenu par évaporation dans le vide nous ont suggéré de rechercher comment nos catalyseurs se comportaient vis-à-vis de l'hydrogène à la température de l'azote liquide et sous faible pression (quelques centièmes de mm Hg). Les mesures effectuées dans ces dernières conditions ont mis en évidence une différenciation dans l'état du nickel superficiel en fonction de la composition du catalyseur.

Enfin, des mesures d'adsorption du phénol à la température de la catalyse et sous basse pression ont confirmé cette différenciation.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

Préparation des catalyseurs.

Une gamme de catalyseurs, dont la teneur en nickel allait de 0 à 100 %, ont été préparés par co-précipitation de carbonates de nickel et de cérium à partir de solutions mixtes de nitrates au moyen de carbonate ammonique. Dans tous les cas, le mélange de nitrate de nickel et de nitrate céreux était au total 0,5 molaire, la solution de carbonate ammonique, 0,75 molaire ; on employait des volumes égaux des deux solutions.

Après lavage, les précipités étaient soumis à dessication pendant 12 heures à 60° C, pendant 12 heures à 110° C puis encore pendant 12 heures à 150° C.

Réduction et dégazage des catalyseurs.

Une fois l'échantillon de catalyseur (carbonates desséchés) mis en place dans l'appareil adéquat, on remplace l'air de l'appareil par de l'hydrogène pur et l'on établit un courant de ce gaz (débit de l'ordre de 2 litres/heure).

On porte le catalyseur à 360° C et on le maintient à cette température dans le courant d'hydrogène

pendant trois heures (temps après lequel la réduction s'est révélée complète). Après quoi, on dégaze les parois des canalisations voisines par flambage, la pression étant réduite à 10^{-4} mm Hg ; on balaie à nouveau le catalyseur et la cellule par de l'hydrogène à faible pression (1 mm Hg) ; puis le catalyseur étant maintenu à 360° C, on le soumet à un vide de 10^{-6} mm Hg environ pendant 2 à 3 heures ; après quoi, on abaisse la température soit vers 180° C soit en dessous, selon le genre de mesure à effectuer. Toutes les précautions sont prises pour éviter la contamination du catalyseur soit par la vapeur de mercure, soit par les substances condensées dans les pièges à air liquide.

Composition des catalyseurs étudiés.

Catalyseurs contenant x moles de CeO_2 (*) et $(100 - x)$ moles de Ni.

Calibrage et contrôle de l'appareillage.

Balance de torsion. — Les déplacements du point de suspension de la nacelle étaient mesurés à 0,01 mm près au moyen d'un microcathétomètre.

Les élongations se sont avérées strictement proportionnelles aux variations de poids de la nacelle et de son contenu. Une élongation de 1 mm correspondait à une variation de poids de 0,002813 g, la spirale étant maintenue à 18° C.

En présence de vapeurs organiques et surtout en présence d'hydrogène, un effet radiométrique non négligeable se manifestait lorsque la nacelle était située à un endroit où le gradient de température n'était pas nul dans le sens de la verticale : il a éventuellement été tenu compte de cet effet dans les mesures.

Manomètre à aiguille vibrante. — De l'air et de l'hydrogène secs ont servi au calibrage du manomètre.

N° du catalyseur	x après précipitation (obtenu par analyse)	Analyse en poids		
		% CeO_2	% Ni	Ensemble % Ni + CeO_2
0		Précipité de la solution de nitrate de Ni pur		
1	7,6	10,0	41,6	51,6
2	16,1	20,5	36,4	56,9
3	39,5	43,3	22,7	66,0
4	56,3	58,0	15,4	73,4
5	72,8	64,0	8,12	72,1
6	96,0	75,0	1,05	76,0
7		Préparé à partir de nitrate de Ce pur		

Mesure de la surface totale et mesure de la capacité d'adsorption pour l'hydrogène à 180° C et à la pression atmosphérique.

Un même appareil, représenté par la figure 1, a été employé pour effectuer ces deux genres d'opérations.

Mesure de l'adsorption de l'hydrogène sous faible pression et à — 196° C et de l'adsorption du phénol sous faible pression à 180° C.

L'adsorption du phénol a été observée au moyen d'une balance de MacBain constituée par une spirale de quartz à laquelle était suspendue une nacelle en verre, très légère, contenant un échantillon de catalyseur. Comme dans l'appareil précédent, la réduction se faisait dans l'appareil lui-même (voir figure 2).

La capacité d'adsorption pour le phénol était ainsi mesurée par gravimétrie, tandis que l'adsorption de l'hydrogène l'était par volumétrie.

(*) Lors de la réduction ultérieure de ces catalyseurs, le cérium passe vraisemblablement en partie à l'état trivalent.

Etanchéité de l'appareillage. — Il a été vérifié qu'après le dégazage de l'appareil, le vide restait, pendant plusieurs jours, adéquat pour des mesures d'adsorption à faible pression portant sur de faibles quantités de substance adsorbante (quelques décigrammes).

Substances employées. — L'hydrogène commercial subissait les modes habituels de purification (passage sur KOH sec, puis sur colonne de cuivre dispersé dans MgO à 450° C, dessication sur P_2O_5, refroidissement à la température de l'azote liquide). Le phénol pur du commerce a été soumis à purification par rectification au travers d'une colonne adiabatique avec bourrage de charbon actif.

RÉSULTATS

Surface totale des catalyseurs.

En admettant que l'azote soit fixé par adsorption physique exclusivement, sur toutes les plages des catalyseurs, on obtient les valeurs données dans le tableau I pour la surface unitaire totale des différents catalyseurs étudiés.

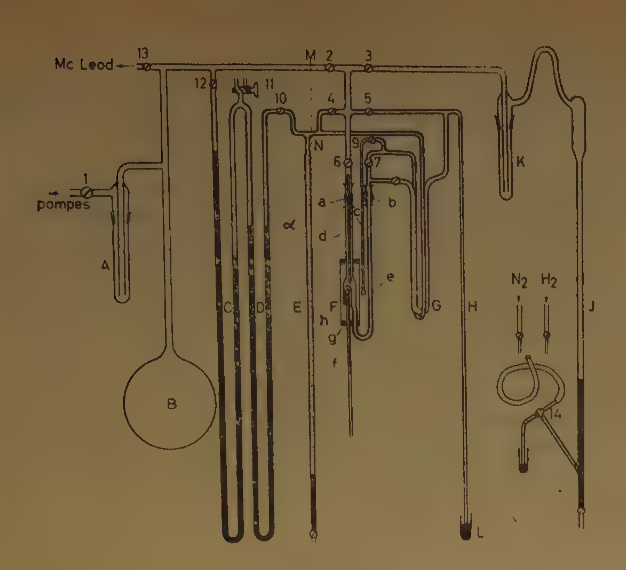


Fig. 1.

A, G et K : pièges à air liquide destinés à arrêter les vapeurs de mercure (G piège double : une partie capillaire faisant partie de l'appareil d'adsorption, une partie large pour la condensation de l'eau de réduction).

B : ballon évacué.

C, D : système manométrique à volume constant (niveau maintenu constant en α par le jeu du robinet 11 ; mesure de la pression en C) (D : tube capillaire ; C : tube large).

E : burette à gaz.

F : cellule de mesure, conçue de manière à permettre la réduction du catalyseur *in situ* ; réunie au restant de l'appareil par joints rodés *a* et *b*.

d : tube large permettant l'introduction du catalyseur, mais dont le volume est réduit par un tube fermé aux deux extrémités (réduction du volume mort).

e : tube capillaire.

f : thermomètre ou thermocouple.

c : thermomètre à tension de vapeur d'azote.

h : four électrique coulissant verticalement et remplaçable par un vase Dewar.

H, L : soupape à mercure.

J : système introducteur d'hydrogène pur ou d'azote pur.

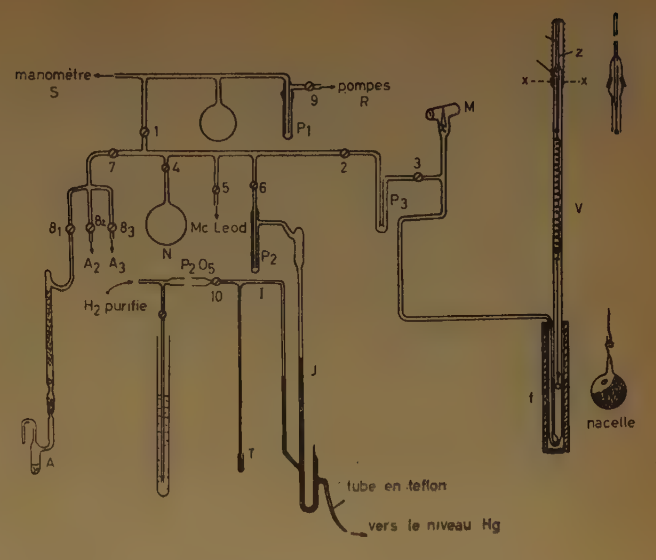


Fig. 2.

Pompes R : système générateur de vide permettant d'atteindre des pressions inférieures à 10^{-6} mm Hg.

A_1, A_2, A_3, ... : dispositifs permettant l'emmagasinage et le dégazage des échantillons de phénol (ou autres substances organiques).

M : manomètre à aiguille vibrante de quartz pour la mesure de la pression des vapeurs condensables.

S : manomètre ordinaire à mercure.

N : ballon calibré pour le jaugeage du volume d'autres parties de l'appareil, ainsi que pour l'emmagasinage d'hydrogène ou de vapeur de phénol.

J : introducteur à mercure pour l'introduction dans l'appareil soit de l'hydrogène à la pression atmosphérique nécessaire pour la réduction des catalyseurs, soit de faibles quantités d'hydrogène pour l'étude de l'adsorption à basse pression.

P_1, P_2 et P_3 : pièges à air liquide (condensation des vapeurs organiques, arrêt des vapeurs de mercure, dessication complète de l'hydrogène).

V : tube avec balance de MacBain.

f : four électrique, mobile dans le sens vertical et susceptible d'être remplacé par un vase Dewar.

Z : capillaire permettant l'évacuation de l'hydrogène pendant la réduction, scellé pour les mesures.

Tableau I

Ces valeurs sont rapportées au gramme de catalyseur séché, mais non réduit.

N° du catalyseur	Surface en m²/g	Vol. de H_2 adsorbé à 180° C à satur. par g en cm³ (PTN)	Surf. occupée par Ni en m²/g
0 (Ni seul)	1,43 à 2,5	0,56 à 0,9 (*)	
1	19,2 à 19,9	3,80	13,8
2	55,4	9,05	32,5
3	59,4	6,20	22,4
4	39 à 51	5,3-6,5	19-23,5
5	43,7	6,55	24,0
6	35,3 à 36,6	4,93	17,5
7 (CeO_2 seul)	53	0,00	0

(*) Dissolution non négligeable.

La figure 3 représente cette variation de la surface unitaire totale en fonction de la composition du catalyseur.

Surface occupée par le nickel.

La figure 4 donne les isothermes d'adsorption observées pour l'hydrogène à 180° C. Les valeurs observées peuvent être représentées de manière très satisfaisante par l'équation $v = \frac{v_s \sqrt{bp}}{1 + \sqrt{bp}}$ correspondant à une adsorption atomique.

Les volumes adsorbés à saturation que l'on peut déduire de ces courbes sont indiqués dans le tableau I.

En adoptant la valeur de FARKAS et FARKAS [4] : $6{,}7.10^{-16}$ cm²/atome comme surface moyenne d'un atome de nickel [moyenne des surfaces d'un atome dans les faces (111), (110) et (100)], on déduit de ces volumes la surface occupée du nickel. (Voir dernière colonne du tableau I.)

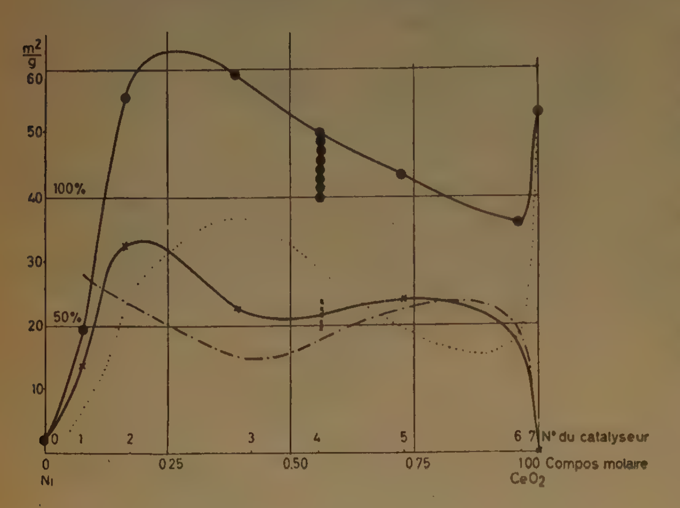


Fig. 3.

—●— Surface totale en m²/g.
—×— Surface occupée par Ni, *id.*
..... Surface occupée par l'oxyde de cérium, *id.*
-.-.-. % de surface occupée par du Ni.

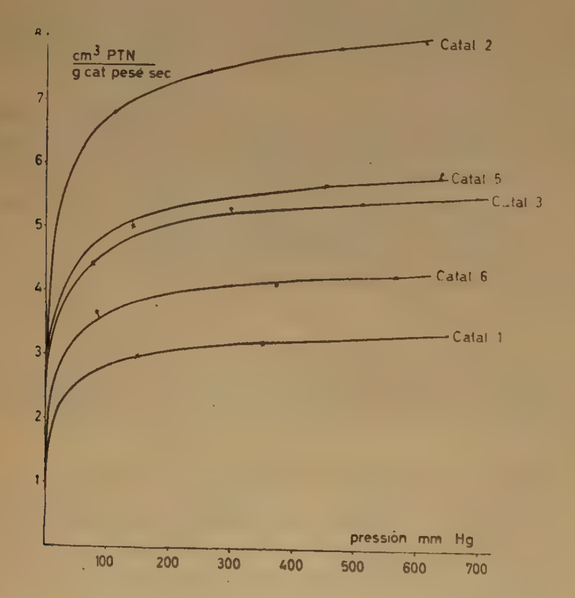


Fig. 4. — Isotherme d'adsorption de H_2 à 180° C.
x : points expérimentaux.

$$\text{Courbes : } v = v_s \frac{\sqrt{bp}}{1 + \sqrt{bp}}$$

avec $b = 0{,}09$ (mm Hg)$^{-1}$.

Le graphique de la figure 3 donne le pourcentage de la surface totale occupée par du nickel.

Il est très curieux de constater que dans les catalyseurs pauvres en nickel, une partie importante de la surface totale est représentée par du nickel ; cela ne peut s'expliquer qu'en admettant que lors de la précipitation, dans les catalyseurs pauvres en nickel, le carbonate de nickel précipite pour finir et enrobe les cristaux de carbonate de cérium. La chose la plus remarquable cependant, c'est que ces mêmes catalyseurs sont catalytiquement très peu actifs. Il semble donc que tout ou partie du nickel superficiel qu'ils contiennent se trouve sous une forme différente de celle qui apparaît dans les catalyseurs plus riches en nickel et très actifs.

Adsorption de l'hydrogène à faible pression et à la température de l'azote liquide.

O. BEECK [5] a montré qu'à la température de l'azote liquide, il se forme sur une surface nue de nickel, obtenue par évaporation en l'absence de gaz contaminants, un film monomoléculaire d'hydrogène déjà complet pour de très faibles pressions d'hydrogène.

Nous nous sommes demandé dans quelle mesure le nickel des catalyseurs étudiés se comporte comme le nickel de BEECK. Nous avons ainsi entrepris des mesures à basse température et à basse pression, au moyen de l'appareil décrit plus haut.

Sur les catalyseurs riches en nickel, y compris ceux qui ne contiennent pas d'oxyde de cérium, on relève des isothermes d'adsorption tout à fait semblables à celles observées par BEECK.

A titre exemplatif, les figures 5 et 6 donnent pour deux catalyseurs les isothermes d'adsorption sous faible pression à — 196° C et à 180° C. Ces figures font apparaître la différence entre les deux genres d'isothermes.

L'adsorption à saturation à — 196° C présente d'ailleurs, par rapport à l'adsorption à saturation à 180° C, une importance variable avec la teneur en nickel.

Pour les faibles teneurs en nickel, où l'adsorption de l'hydrogène à 180° C et par gramme de catalyseur reste considérable, l'adsorption à — 196° C est à peu près nulle.

Les quantités d'hydrogène adsorbées à saturation à — 196° C et correspondant sans doute à une couche monoatomique sont indiquées dans le tableau II.

La comparaison des deux genres d'adsorption permet donc de différencier deux formes de nickel superficiel : une forme que nous appellerons conventionnellement forme « métallique », analogue au nickel métallique de BEECK sous le rapport de l'adsorption d'hydrogène à basse température, et une forme peut-être amorphe, peut-être très finement cristalline ou influencée d'une manière inconnue par le « promoteur ».

TABLEAU II

N° du catalyseur	cm³ PTN de H_2, sous 0,1 mm Hg à — 196° C	Pourcentage de Ni « métallique »
1	2,07	50
2	4,30	47,5
3	4,73	76
4	3,00	50
5	0,95	14,5
6	0	0
7	0	0

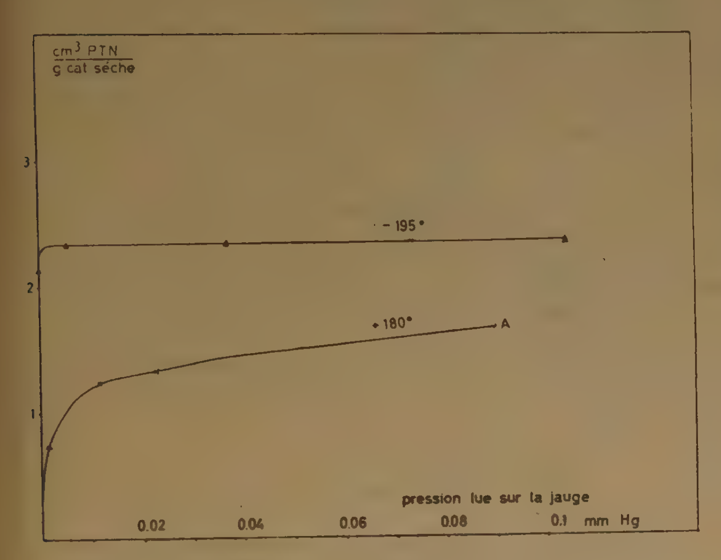


Fig. 5. — Adsorption d'hydrogène sur le catalyseur O (nickel sans promoteur).

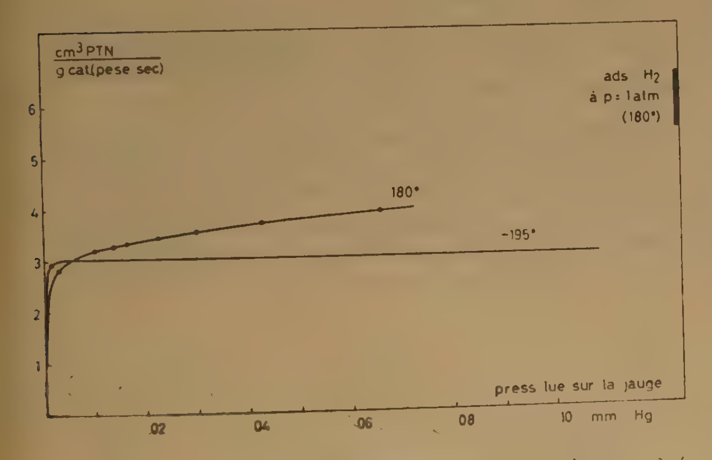


Fig. 6. — Adsorption d'hydrogène sur le catalyseur n° 1.

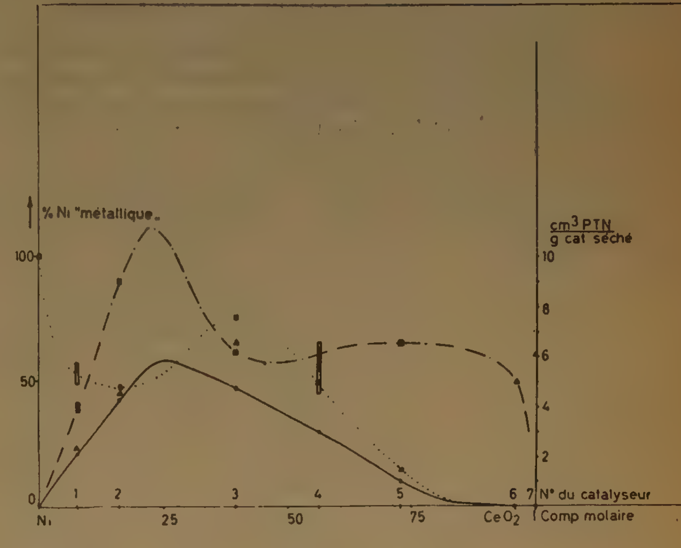


Fig. 7.

-.-.-.- Adsorption de H_2 à 180° C à saturation ($p \simeq 1$ atm.) en cm³/g de catalyseur séché.

——— Adsorption de H_2 à — 195° C sous 0,1 mm. Hg en cm³/g de catalyseur séché.

..... Proportion, en %, de la surface occupée par du Ni « métallique » à la surface totale occupée par du Ni.

La fraction de la surface de nickel superficiel total occupée par du nickel métallique est donnée dans le tableau II précédent, telle qu'on peut la déduire du rapport des deux genres d'adsorption.

Elle est également reportée dans le diagramme de la figure 7. Que cette distinction entre deux formes de nickel superficiel corresponde à une réalité, c'est ce que montrent non seulement l'absence d'activité catalytique du nickel non « métallique », mais encore les observations faites à l'occasion de l'adsorption du phénol sur les mêmes catalyseurs.

Adsorption du phénol sous faible pression à 180° C.

L'adsorption du phénol a été mesurée à 180° C, sur la surface nue, c'est-à-dire n'ayant subi de contact qu'avec H_2 et ayant été après ce contact chauffée dans le vide à 360° C pendant environ trois heures.

Tous les échantillons y compris celui d'oxyde de cérium seul, adsorbent le phénol à 180° C et sous faible pression (pression de saturation du phénol à 22° C).

Cette adsorption est dans une large mesure irréversible ; une évacuation prolongée à 180° C n'enlève en effet qu'une partie minime du film adsorbé.

D'autre part, un gaz non condensable, constitué de façon tout à fait prépondérante par de l'hydrogène, apparaît dès que les catalyseurs sont mis en contact avec la vapeur de phénol.

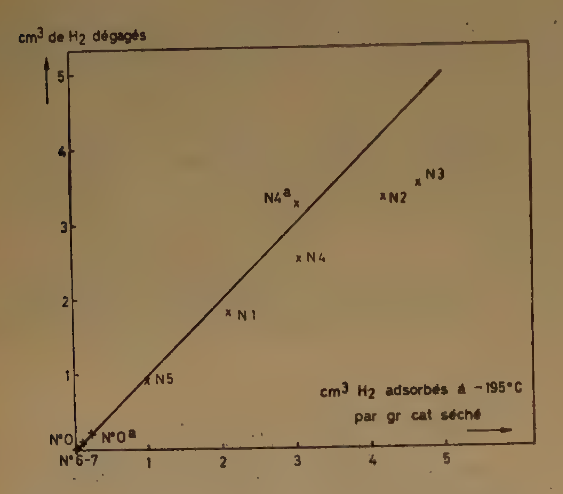


Fig 8. — Quantité de gaz (en cm³/g de catalyseur séché) non condensable dans l'azote liquide, libéré à 180° C par contact du catalyseur avec le phénol (Les notations N 0, N 1,... indiquent les numéros des catalyseurs.)

La quantité totale d'hydrogène qu'un catalyseur fournit en se saturant en phénol est portée en ordonnées dans la figure 8.

Sur le même diagramme est reprise en abscisses la quantité d'hydrogène fixée à saturation à — 195° C et sous 0,1 mm Hg.

Il y a un parallélisme frappant entre les deux quantités, parallélisme qui s'interprète aisément dans l'hypothèse que la forme « métallique » du nickel superficiel fixe le phénol par chimisorption avec libération de deux atomes d'hydrogène par molécule de phénol et formation de résidus phénoliques C_6H_3-OH unis chacun à deux atomes de Ni voisins. (Des expériences avec du phénol deutéré dans le groupe hydroxyle ont montré que c'est de manière prépondérante l'hydrogène du radical qui est libéré lors de l'adsorption).

L'autre forme de nickel ainsi que le promoteur adsorberaient le phénol sans transformation chimique de celui-ci comme le montre l'absence totale de dégagement d'hydrogène dans le cas des catalyseurs pauvres en nickel.

Les diverses données fournies sur la surface des catalyseurs par les différentes mesures d'adsorption paraissent donc parfaitement cohérentes.

Nous poursuivons d'autre part cette étude par la mise en œuvre d'autres techniques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. ORZECHOWSKI. — *Thèse*, Liége (1951).
(2) L. D'OR et A. ORZECHOWSKI. — *C. R.*, 1952, **235**, 368.
(3) BEECK, SMITH et WHEELER. — *Proc. Roy. Soc.*, 1940, **A 177**, 62.
(4) FARKAS et FARKAS. — *J. A. C. S.*, 1942, **64**, 1597.
(5) *Loc. cit.*

DISCUSSION

M. Turckevich. — Est-il possible de différencier les différents types de nickel par des mesures magnétiques, étant donné que le ferromagnétisme du nickel est une fonction de la grandeur des cristaux.

M. Bauer. — Je rappelle un travail déjà ancien de COLOMBANI sur les couches minces de nickel. On trouve deux sortes de nickel, l'une ferro-, l'autre para-magnétique, toutes deux cristallisées, mais dans des systèmes différents.

M. Michel. — Le nickel étudié par COLOMBANI est de structure hexagonale et paramagnétique. Il semble qu'il s'agisse d'un composé d'insertion d'hydrogène dans un réseau hexagonal compact de nickel. Cette interprétation est corroborée par le fait que l'azote et le carbone peuvent s'insérer dans un tel réseau d'atomes de nickel jusqu'au taux de 1/3 (Ni_3N, Ni_3C) : ces corps sont paramagnétiques.

DISCUSSION GÉNÉRALE

M. Bond. — Un problème d'un grand intérêt est l'influence de la préparation et de la méthode de dépôt sur support d'un catalyseur métallique sur la cinétique d'une réaction particulière. Le Professeur Turkevich et moi avons étudié l'hydrogénation de l'éthylène sur une série de catalyseurs au platine, dans lesquels le métal avait été préparé de trois façons différentes et l'une de ces préparations déposée sur trois supports différents d'oxydes. Les catalyseurs étaient : 1) du platine déposé par électrolyse sur feuille de platine, 2) du platine déposé sur pierre ponce, 3) du platine colloïdal (dimension des particules, environ 15 Å) déposé sur silice, alumine et silice-alumine. Pour tous les catalyseurs, l'activité par unité de poids de platine est environ la même et les cinétiques de la réduction ne sont pas très différentes. Cependant, quand on utilise le deutérium, on trouve des points de divergence faibles, mais significatifs, surtout dans la variation du rendement en fonction de la température et du rapport des composés réagissants. Il n'existe pas de relation simple entre ces différences et la nature du support ou la méthode de préparation du catalyseur. Des détails sur ce travail seront publiés.

M. Turkevich. — Il est important d'indiquer que, dans le travail signalé par le Dr Bond, nous sommes partis de sols de platine dans lesquels toutes les particules de platine étaient uniformes et avaient un diamètre de 15 Å. Elles étaient, à raison de 1 % en poids, déposées sur alumine activée, gel de silice et gels silice-alumine. Il est intéressant de noter que pour la réaction de l'hydrogène sur l'acétylène, l'activité de toutes ces préparations était approximativement *la même* et très élevée.

STRUCTURE ET TEXTURE DES CATALYSEURS NICKEL SUR SILICE D'APRÈS LES PROPRIÉTÉS FERROMAGNÉTIQUES

par W. HEUKELOM, J. J. BROEDER et L. L. VAN REIJEN
(Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam)

1. Introduction.

C'est un fait bien connu que les catalyseurs nickel sur gel de silice ont de bonnes propriétés du point de vue technique. On attribue ces propriétés au fait que le nickel réduit est très finement dispersé sur le support et que cette dispersion est très stable au traitement thermique.

Evidemment, pour l'activité catalytique, l'étendue de la surface métallique est très importante. Il faut donc avoir des méthodes pour mesurer soit les dimensions des cristallites de nickel, soit la surface.

L'adsorption de VAN DER WAALS ou bien l'adsorption chimique peuvent fournir les moyens pour mesurer la surface [G.C.A. SCHUIT et N.H. DE BOER (1951) et (1953)]. Pourtant, il est important d'avoir des méthodes capables de fournir des données indépendantes, parce que les résultats des mesures de l'adsorption sont encore assez douteux.

Dans ce but, nous avons étudié les propriétés ferromagnétiques de ce catalyseur pendant le processus de réduction [voir aussi A. MICHEL, R. BERNIER et G. LE CLERC (1950)].

Nous admettons que le nickel n'est que partiellement réduit et qu'il est présent sous forme de petits cristaux. Alors, au fur et à mesure que la quantité de nickel sous forme métallique augmente, la susceptibilité magnétique croîtra et, par conséquent, cette propriété pourra servir, en principe, de moyen pour déterminer le degré de réduction.

De plus, la relation entre le comportement ferromagnétique des petits grains de nickel et leurs dimensions, peut servir de moyen pour déduire ces dimensions et étudier le processus de frittage.

2. Méthode expérimentale.

Les propriétés ferromagnétiques des poudres de catalyseur complètement ou partiellement réduites, et plus particulièrement leurs courbes d'aimantation, sont examinées à l'aide d'une méthode d'induction (voir fig. 1 et 2).

La poudre se trouve dans un tube de 0,4 cm, de diamètre interieur ayant une longueur de 10 cm. Une bobine fournit un champ magnétique de 2.000 oe au maximum à l'endroit où se trouvent les deux bobines d'induction. Les effets magnétiques des poudres finement dispersées sont faibles ; aussi la précision de la mesure est-elle augmentée par l'élimination de l'induction de l'air à l'aide de la deuxième bobine d'induction qui donne une f.e.m. de signe opposé à celui de la bobine dans laquelle se trouve l'échantillon. On mesure la somme algébrique des deux f.e.m. qui est ainsi une mesure de l'aimantation de la poudre.

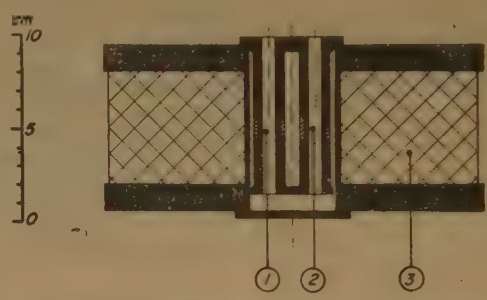


Fig. 1. — 1. Bobine d'induction, enveloppant le tube avec la poudre ferromagnétique. 2. Bobine d'induction compensatrice. 3. Bobine primaire.

Les mesures peuvent être faites à la fois en courant alternatif (50 p/s) et en courant continu. Dans ce dernier cas, on se sert d'un galvanomètre balistique. L'effet obtenu en courant alternatif est mesuré avec un voltmètre électronique.

Il importe de pouvoir mesurer les propriétés magnétiques de la poudre réduite sans qu'elle soit exposée à l'air. Par un choix convenable du tube de réduction (voir fig. 2), cela paraît possible. On peut procéder aux mesures sur l'échantillon, puis poursuivre le processus de réduction ou des mesures de l'adsorption des gaz.

3. Degré de réduction et taille des grains de nickel.

Presque toutes les mesures des courbes d'aimantation sont effectuées à la température ambiante.



Fig. 1. — Bobine primaire (au centre), pièce d'insertion avec les deux bobines d'induction (à gauche), tube à réductions et à mesures (à droite).

Dans quelques cas, nous avons mesuré l'aimantation ainsi que le champ coercitif à 90° K. Avant de décrire les résultats des mesures, nous allons donner la signification de quelques-uns des symboles dont nous nous servirons.

I_s est l'aimantation à saturation d'un échantillon partiellement réduit.

I_0 est l'aimantation à saturation d'un échantillon complètement réduit, c'est-à-dire dont tous les atomes de nickel du catalyseur seraient à l'état métallique.

I est l'aimantation d'un échantillon dans un champ appliqué H.

f est le rapport entre la masse de nickel réduit, à l'état métallique, et la masse totale de nickel combiné ou libre présent dans le catalyseur.

Nous appelons *f* le degré de réduction.

Une série caractéristique de mesures est représentée sur la figure 3, où l'aimantation est exprimée par le rapport $\frac{I}{I_0}$. Comme nous posons $\frac{I_s}{I_0}$ égal au degré de réduction, il faut connaître les valeurs de I_s.

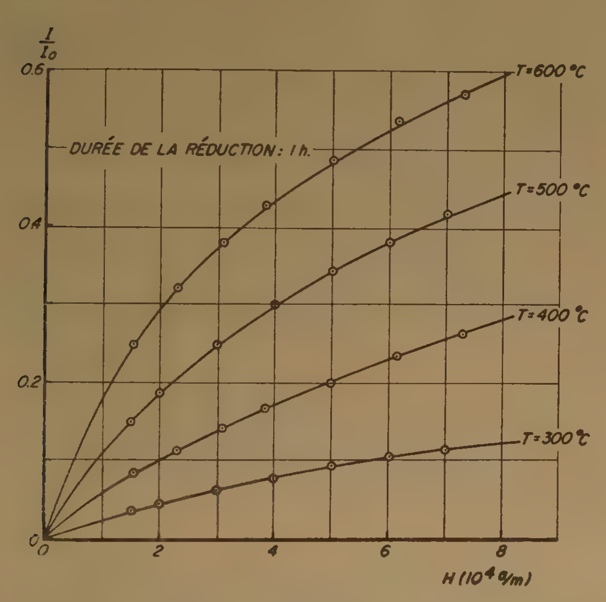


Fig. 3. — Courbes d'aimantation après une réduction d'une heure à différentes températures.

La figure 3 montre que les champs appliqués sont loin d'être suffisants pour atteindre la saturation. Aussi, pour obtenir I_s à partir des valeurs de I, il faut avoir recours à une méthode d'extrapolation vers des champs élevés.

En l'absence de prévision théorique concernant la méthode d'extrapolation des données expérimentales I jusqu'aux champs suffisamment élevés pour obtenir I_s, il n'y a d'autre possibilité qu'une extrapolation empirique, qui est donc toujours assez arbitraire. Nous espérons démontrer cependant que les résultats ne sont pas trop éloignés de la réalité.

La méthode d'extrapolation que nous avons choisie est basée sur le fait que toutes les courbes d'aimantation des catalyseurs peuvent être représentées d'une manière suffisamment précise par une relation :

$$\frac{I}{I^e} = \frac{(\alpha H)^{0,9}}{1 + (\alpha H)^{0,9}}$$

Cette relation contient deux paramètres : α et I^e_s, qui peuvent être déduits par deux extrapolations. On trace $\frac{1}{I}$ en fonction de $\frac{1}{H^{0,9}}$. L'extrapolation de la droite, ainsi obtenue, jusqu'à l'origine $\left(\frac{1}{H^{0,9}} = 0\right)$ donne $\frac{1}{I^e_s}$. Puis on trace $\left(\frac{I}{I^e_s - I}\right)^{1,1}$ en fonction de H. La pente de cette droite donne la valeur de α.

Ici, il faut donc identifier I^e_s avec I_s. Pour justifier cette identification, nous allons considérer deux sortes d'expériences :

1° en comparant les valeurs $\frac{I^e_s}{I_0}$ avec les données chimiques sur la quantité *f* [voir J. J. B. van Eyk, van Voorthuysen et P. Franzen (1951)], on trouve que l'accord est excellent (voir fig. 7). Cela veut dire que I^e_s représente la quantité de nickel réduit ;

2° les échantillons sont frittés à une température élevée et sous vide poussé. Ce frittage n'augmente pas le degré de réduction, mais donne lieu à une croissance notable des grains et augmente par conséquent l'aimantation qu'on peut atteindre pour un champ donné. Or, l'extrapolation décrite donne les mêmes valeurs pour I^e_s avant et après frittage (voir tableau I). Cela veut dire de nouveau

Tableau I

Réduction		Degré de réduction (%)	
Température (°C)	Durée (h)	avant frittage	après frittage
300	1	55	51
300	1	49	55
350	1	70	74
350	1	82	88
350	1	88	90
400	1	105	99

que I_s^0 représente la quantité de nickel réduit, indépendamment de la proportion de nickel réduit qui se comporte comme ferromagnétique dans un champ donné.

En ce qui concerne α, nous posons que ce paramètre est proportionnel au nombre *n* des atomes par particule de nickel. Nous démontrerons au paragraphe 5 que cette supposition est justifiée. Il convient ici de comparer les valeurs de α, ainsi obtenues, avec les valeurs de la surface accessible qu'on peut déduire des mesures d'adsorption d'hydrogène. Nous avons considéré comme valeur représentative de la surface d'une particule la quantité d'hydrogène adsorbée sous 100 mm Hg et à une température de — 78° C. La figure 4 donne les résultats magnétiques et ceux de l'adsorption. Dans cette figure, log α est tracé en fonction du logarithme de la surface spécifique (exprimée en cm³ H_2 à température et à pression normales par gramme de nickel métallique).

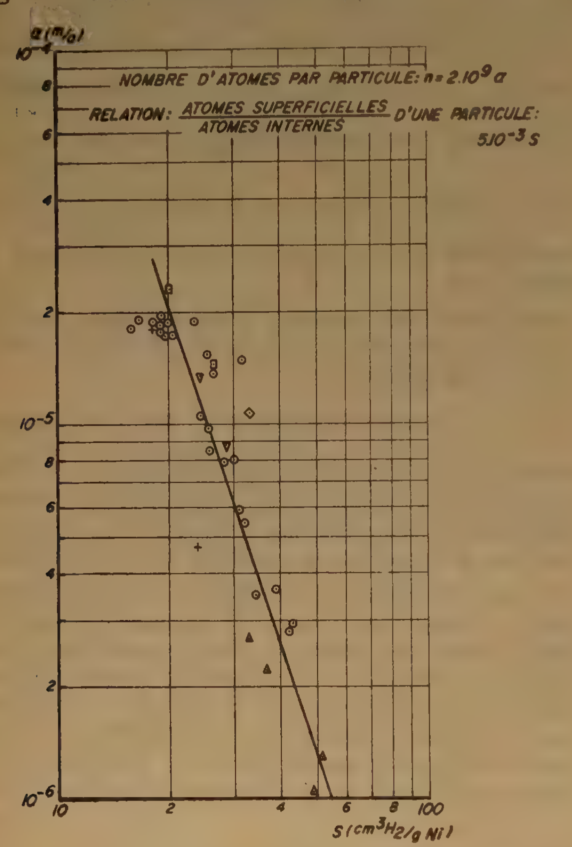


Fig. 4. — Dimensions des particules : confrontation des résultats magnétiques (*a*) et d'adsorption d'hydrogène (surface accessible spécifique *s*).

α est supposé proportionnel à $\overline{r^3}$ (r = rayon d'une particule) et la surface spécifique proportionnelle à $\left(\frac{1}{r}\right)$; nous avons trouvé, en effet, que les points mesurés se trouvent au voisinage d'une ligne droite ayant une pente — 3. De plus, les valeurs trouvées pour les dimensions des particules sont du même ordre de grandeur (voir paragraphe 5).

Nous verrons que les valeurs déduites des mesures magnétiques sont supérieures à celles déduites de l'adsorption, mais cela pourrait être dû aux manières différentes dont on a pris une moyenne entre les tailles des particules, qui ne sont pas uniformes.

4. Processus de réduction et de frittage.

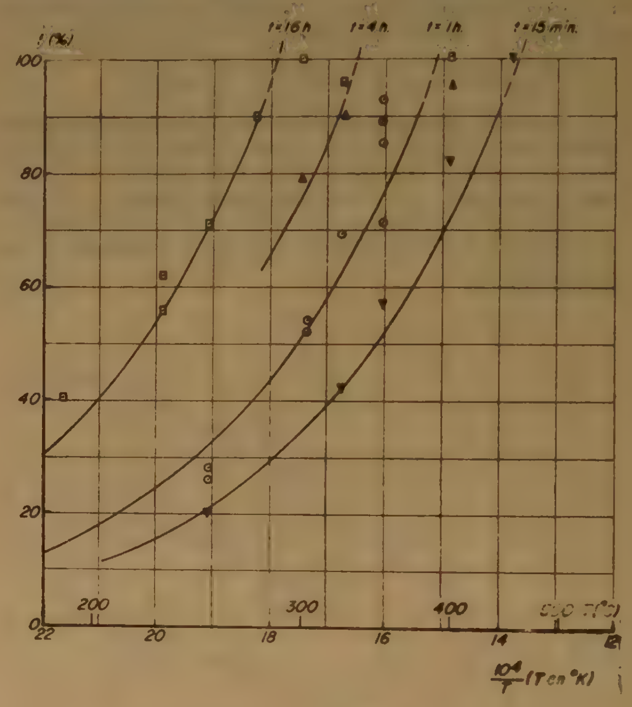


Fig. 5. — Degré de réduction : $f = \frac{I_s}{I_0}$, en fonction de la température et de la durée de la réduction.

Les résultats d'un certain nombre d'expériences de réduction, à diverses températures, se trouvent rapportés dans les figures 5 et 6. Les courbes relient chaque fois les résultats obtenus pour une durée fixe de réduction. Il ressort que les courbes qui représentent la progression de la réduction, ainsi que celles qui représentent la croissance des grains pendant des temps différents sont comparables. On peut les faire coïncider par une translation le long de l'axe $\frac{1}{T}$.

On peut en déduire, de la manière bien connue, les énergies d'activation pour le processus de réduction et pour la croissance des grains :

Admettons :

$$\frac{df}{dt} = C\,\varphi(f)\,e^{-\frac{E}{RT}}$$

(C = constante, t = temps).

On a alors :

$$\psi(f) = \text{Cte}^{-\frac{E}{RT}}$$

avec :

$$\psi(f) = \int_0^f \frac{1}{\varphi(f)}\,df$$

et :

$$ln\,\psi(f) = lnC + lnt - \frac{E}{RT}$$

Nous considérons deux états de réduction ayant le même degré de réduction f [c'est-à-dire la même

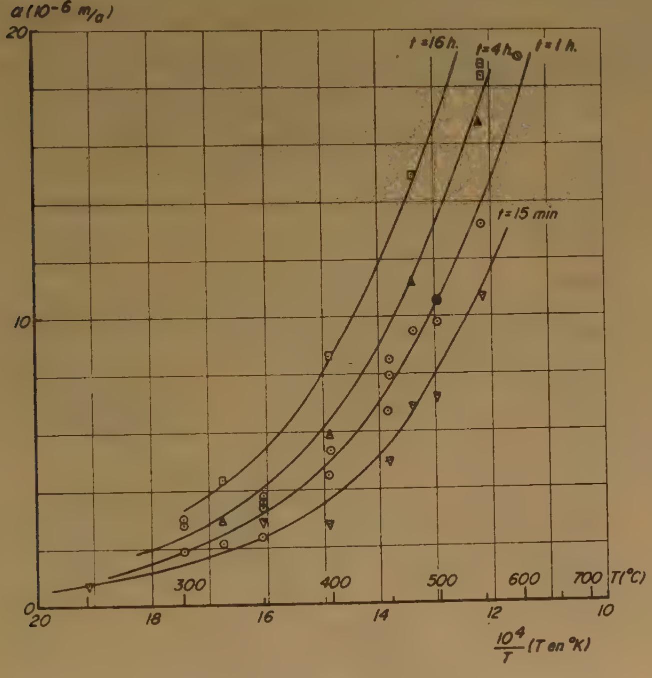


Fig. 6. — Dimensions des particules, exprimées en α, en fonction de la température et de la durée de la réduction.

valeur de $\psi(f)$], mais obtenus à des températures différentes T_1 et T_2, après les temps respectifs t_1 et t_2.

De :

$$\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = ln\,\frac{t_1}{t_2}$$

on déduit la valeur de E.

Une considération analogue est valable pour n. Un aperçu de tous les résultats concernant la réduction et la croissance des grains, convertis à une durée de réduction d'une heure, se trouve rapporté sur les figures 7 et 8. Celles-ci représentent f et α en fonction de $\frac{1}{T}$. Les figures 9 et 10 donnent log f et log α en fonction de $\frac{1}{T}$ (également pour une heure).

Les courbes peuvent être décrites par les formules :

$$ln\,f = 0{,}29\left(ln\,t - \frac{20.000}{RT}\right) + 4{,}4 \quad (t \text{ en heures})$$

et :

$$ln\,n = 0{,}18\left(ln\,t - \frac{42.000}{RT}\right) + 14{,}8 \quad (t \text{ en heures})$$

d'où l'on déduit :

$$\frac{df}{dt} = 10^6\,\frac{1}{f^{2,4}}\,e^{-\frac{20.000}{RT}}$$

et :

$$\frac{dn}{dt} = 10^{35}\,\frac{1}{n^{4,5}}\,e^{-\frac{42.000}{RT}}$$

Les énergies d'activation pour le processus de réduction et celui de la croissance des grains sont respectivement de 20 kcal/at.g et de 42 kcal/at.g.

Il convient maintenant de présenter un modèle de mécanisme pour le processus de la réduction.

Admettons que tout de suite après la réduction de l'oxyde il se soit formé des atomes de nickel ou des particules constituées de très peu d'atomes de nickel. De telles particules sont très instables et leur mobilité est suffisante pour qu'elles se meuvent l'une vers l'autre et s'agglomèrent. Pourtant, après que les grains ont un peu augmenté de taille, ce mécanisme cesse de contribuer au transport du nickel. Les particules se trouvent plus ou moins séparées dans ou sur la surface poreuse du gel de silice et le seul transport qui soit énergétiquement possible est celui des atomes de nickel d'une particule de la surface du support à une autre particule.

L'énergie qui détermine ce processus est l'énergie d'activation de cette « évaporation » partant de la première particule vers la surface du support. Du fait que les particules les plus petites ont une tension de vapeur supérieure (c'est-à-dire une énergie d'activation de l'évaporation plus faible) à celle des particules plus grandes, résulte un accroissement de la taille moyenne des particules. La croissance des particules entraîne une augmentation de l'énergie d'activation de l'évaporation. Après un certain temps, la croissance des dimensions devient plus lente et une situation pseudo-stationnaire est atteinte.

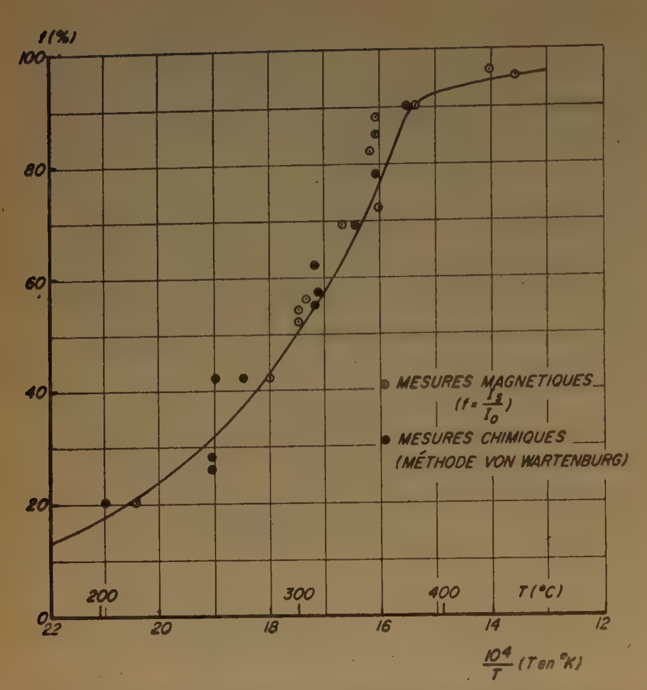


Fig. 7. — Degré de réduction (f), après une heure de réduction (les valeurs obtenues après des durées différentes de réduction ont été corrigées pour la durée d'une heure).

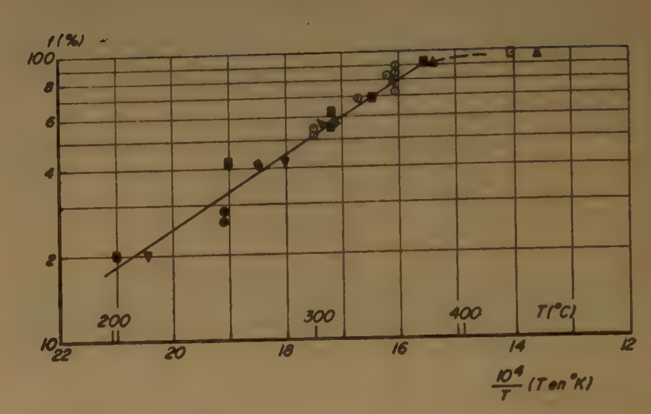


Fig. 9. — Degré de réduction $\left(f = \frac{I_s}{I_o}\right)$, après une heure de réduction ; échelle logarithmique ; ligne tracée

$$\log f = 1.94 - 0.128 \frac{10^4}{T}.$$

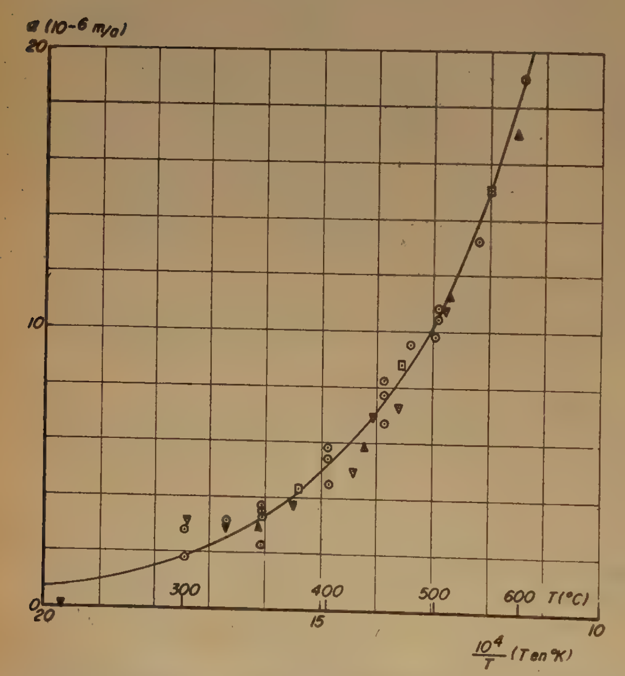


Fig. 8. — Taille des particules (exprimée en α), après une heure de réduction (des valeurs obtenues après des durées différentes de réduction ont été corrigées).

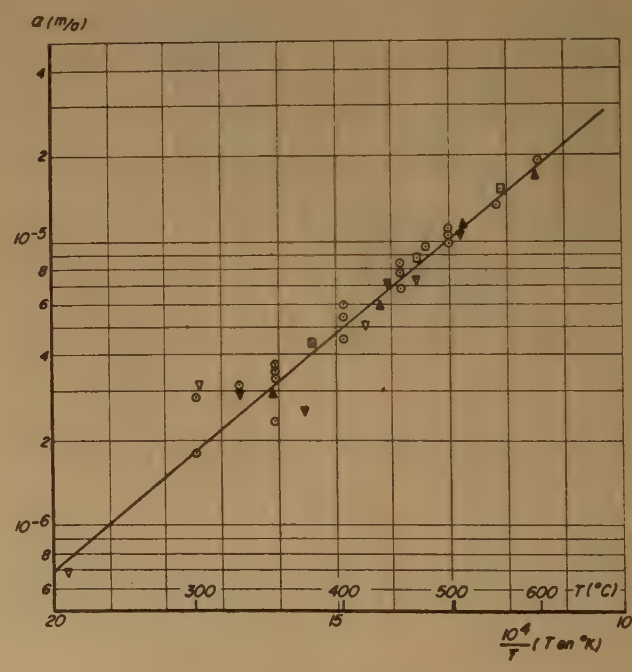


Fig. 10. — Taille des particules (exprimée en α) après une heure de réduction ; échelle logarithmique ; ligne tracée :

$$\log \alpha = -2.83 - 0.166 \frac{10^4}{T}.$$

Nos mesures donnent une valeur de l'énergie d'activation pour les particules dont les dimensions sont suffisamment grandes pour qu'elles se comportent dans la méthode magnétique comme des ferromagnétiques.

La valeur trouvée : 42 kcal/at.g est acceptable quand on la compare avec l'énergie d'activation d'évaporation d'une surface plane de nickel, qu'on peut estimer à 85 kcal/at.g à la température ambiante.

5. Comportement magnétique des particules très fines de nickel.

Pour interpréter les résultats des mesures quant au comportement de particules très fines de nickel, nous avons noté les particularités suivantes, qui nous serviront de guides :

1° la courbe d'aimantation dépend fortement de la température de réduction et de la durée de réduction ; quand on peut s'attendre à avoir affaire à des particules plus grandes, la susceptibilité magnétique initiale est plus grande que dans les cas où les particules sont plus petites ;

2° dans le domaine des champs appliqués, la courbe d'aimantation à la température de l'azote liquide (voir fig. 11) se trouve notablement au-dessus de celle à la température ambiante ;

3° les champs coercitifs sont de l'ordre de grandeur de 10 oe. Ils ont été mesurés à la température ambiante et à celle de l'azote liquide. A cette dernière température, les champs coercitifs trouvés étaient plus grands qu'à la température ambiante. L'ordre de grandeur coïncidait avec les valeurs trouvées avec le nickel RANEY [voir L. WEIL (1949)]. L'augmentation, quand on abaisse la température, était moins grande que pour le nickel RANEY.

Nous n'avons jamais trouvé pour les champs coercitifs des valeurs aussi grandes que celles qui ont été trouvées pour les particules de nickel obtenues par décomposition thermique du formiate ou de l'oxalate de nickel (environ 200 oe).

Nous interprétons ces résultats par une description du comportement magnétique à l'aide de la formule de LANGEVIN :

$$\frac{I}{I_s} = L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = \coth\frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H}$$

Ici, μ est le moment magnétique de la particule de nickel, que nous considérons comme un seul domaine de WEISS ayant un moment $\mu = n\mu_{Ni}$; μ_{Ni} est le moment par atome de nickel ferromagnétique.

Nous avons aussi supposé que les particules doivent être classées dans la catégorie définie par L. NÉEL, dans laquelle l'énergie magnétique pour diverses orientations de l'aimantation dans la particule (conséquence de l'anisotropie magnétique et de la forme) est faible par rapport à kT [voir L. NÉEL (1949)].

Comme dans nos mesures $\frac{I}{I_s} < 0{,}25$, il est permis de représenter $L\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$ en bonne approximation par la droite $\frac{I}{I_s} = \frac{1}{3}\frac{\mu H}{kT}$. Il est vrai que cette représentation n'est pas entièrement conforme à la courbe empirique $\frac{I}{I_s} = \frac{(\alpha H)^{0,9}}{1 + (\alpha H)^{0,9}}$; néanmoins, nous l'utiliserons pour en déduire le nombre des atomes par particule. Afin d'effectuer le calcul de ce nombre, nous choisissons un point sur la courbe mesurée, pour une valeur donnée de

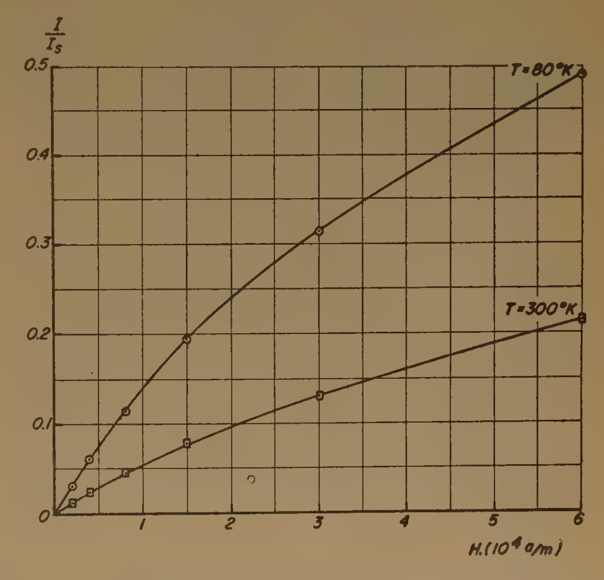


Fig. 11. — Courbes d'aimantation à la température ambiante et à la température de l'azote liquide.

$\frac{I}{I_s}$. Prenons $\beta = \frac{\mu}{kT}$ de sorte que la courbe de LANGEVIN passe par ce point.

Il apparaît que le rapport $\frac{\beta}{\alpha}$ est indépendant de α. D'autre part, $\frac{\beta}{\alpha}$ dépend de la valeur $\frac{I}{I_s}$

choisie comme base du calcul (voir tableau II). $\frac{\beta}{\alpha}$ varie entre 2,5 et 4. Nous avons choisi la valeur 3,2, ce qui conduit à :

$$n = \frac{kT}{\mu_{Ni}} \beta = 6{,}25.10^8 \beta = 2.10^9 \alpha$$

$$(\mu_{Ni} = 0{,}66.10^{-29} \text{V.s.m. } T = 300°K)$$

Les valeurs de n ainsi obtenues servent de base aux considérations des paragraphes précédents.

TABLEAU II

Comparaison des courbes d'aimantation expérimentales et théoriques :

$$\frac{I}{I_s} = \frac{(\alpha H)^{0,9}}{1 + (\alpha H)^{0,9}} \quad \text{resp.} = \text{Coth } (\beta H) - \frac{1}{\beta H}$$

$\frac{I}{I_s}$	αH	βH	$\frac{\beta}{\alpha}$
0,01	0,006	0,03	5,0
0,05	0,038	0,15	3,95
0,10	0,087	0,30	3,45
0,15	0,145	0,455	3,14
0,20	0,214	0,615	2,87
0,25	0,294	0,78	2,66
0,50	1,00	1,80	1,80

En ce qui concerne les différences entre la courbe empirique et la formule de LANGEVIN, notre représentation nous semble justifiée parce qu'il faut tenir compte du fait qu'on a affaire à des particules de tailles différentes, où un petit nombre de particules assez grandes ont une influence notable sur le comportement magnétique moyen.

L'augmentation des aimantations (voir fig. 11), par suite d'un abaissement de la température jusqu'à celle de l'azote liquide, est moins grande qu'on aurait supposé sur la base de la formule de LANGEVIN. Les mesures montrent que l'augmentation est d'autant moins grande que les particules sont plus grandes.

6. Résumé et conclusion.

Les recherches décrites ci-dessus ont démontré que la méthode magnétique est une méthode rapide, sûre et non destructive pour étudier les processus de la réduction et du frittage des catalyseurs au nickel.

Le processus de réduction se compose de deux phases : la réduction proprement dite et le frittage, qui peuvent être décrits par des formules simples et dont les énergies d'activation se montent à 20 et 42 kcal/ at.g respectivement. Les mesures magnétiques et d'adsorption fournissent l'ordre de grandeur des particules de nickel réduit : environ 10.000 atomes par particule (diamètre ≈ 50 Å).

Nous avons observé diverses particularités du comportement magnétique de ces particules. Il ressort que ce comportement correspond aux données publiées pour de petites particules ferromagnétiques, particules soit de nickel RANEY, ou résultant soit de la décomposition du formiate de nickel [L. WEIL (1949)], soit de la préparation de l'amalgame de fer [A. MAYER et E. VOGT (1952)]. Les particules sont ferromagnétiques et chacune ne constitue qu'un seul domaine de WEISS. Néanmoins, la direction de l'aimantation n'est plus liée au champ cristallin ni à l'anisotropie de forme. Par conséquent, on peut décrire l'aimantation en fonction du champ appliqué par la formule de P. LANGEVIN.

Cependant il faut prendre pour le moment μ dans l'expression $\frac{\mu H}{kT}$ le moment total de la particule.

Ce comportement de l'aimantation a été confirmé par des mesures à basse température, tandis que les valeurs faibles du champ coercitif sont conformes à cette interprétation.

Les travaux publiés dans cet article ont été effectués au Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam. Nous tenons à remercier MM. les Directeurs de la N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij et du laboratoire pour avoir bien voulu permettre la publication des résultats.

BIBLIOGRAPHIE

J. J. B. VAN EYK, VAN VOORTHUYSEN et P. FRANZEN. — *Rec. trav. chim.* (1951), **70**, 793-812.

A. MAYER et E. VOGT. — *Z. Naturforschung* (1952), **7 a**, 334-340.

A. MICHEL, R. BERNIER et G. LE CLERC. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 269-273.

L. NÉEL. — *Compt. Rend.* (1949), **228**, 664.

G. C. A. SCHUIT et N. H. DE BOER. — *Rec. trav. chim.* (1951), **70**, 1067-1084.

G. C. A. SCHUIT et N. H. DE BOER. — *Rec. trav. chim.* (1953), **72**, 909-930.

L. WEIL. — *Compt. Rend.* (1949), **229**, 584-585.

DISCUSSION

M. Michel. — Je serais désireux de savoir si les auteurs ont pu, parallèlement aux déterminations d'aimantation à saturation, préciser la température du point de Curie du nickel qui a fixé de l'hydrogène ; le point de Curie est dû en effet à la présence d'atomes insérés dans le réseau.

M. Gray. — Le point de Curie a-t-il été déterminé dans ces cas, étant donnée son importance pour étayer les hypothèses formulées dans le mémoire ?

M. Broeder. — Notre appareil ne permet pas de faire des mesures à haute température et c'est pour cela que nous n'avons pas mesuré l'aimantation à saturation près du point de Curie. Ces mesures donneraient d'ailleurs peu d'informations sur le nickel lui-même, mais plutôt sur le degré de dispersion. On obtient des courbes d'aimantation à saturation en fonction de la température, analogues à celles décrites par A. Michel, R. Bernier et Le Clerc (*J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 269). De plus, on ne peut pas faire de mesures à haute température pour étudier l'influence de l'hydrogène, car l'adsorption décroît rapidement quand on élève la température.

Je suis parfaitement d'accord pour reconnaître l'utilité d'une étude plus détaillée permettant de déterminer s'il s'agit d'une adsorption ou d'une dissolution de l'hydrogène sur ou dans le nickel (voir aussi, à ce sujet, le début de la discussion générale II).

M. Schuit. — Il y a de nombreuses preuves, en dehors des propriétés ferromagnétiques, en faveur de la présence prédominante du nickel à l'état métallique dans les systèmes (diagramme de rayons X, diffraction electronique, propriétés adsorbantes). J'insiste sur ce point qu'il apparaît difficile d'envisager la présence de composés du nickel indépendamment du métal même. Mais toute nouvelle suggestion sera la bienvenue et je remercie le Professeur Gray de son conseil.

M. Sachtler. — Nous avons fait également des répliques sur quartz de films obtenus en vide poussé et sans admission intermédiaire de gaz. La structure de la surface de ces films était essentiellement la même que celle des films obtenus par la technique usuelle. En outre, s'il y avait plusieurs couches d'oxyde de nickel à la surface du film de nickel, cela ne changerait rien aux arguments que les films orientés exposent vers la surface des « crêtes » et des « angles » et non des « plateaux », car la taille des cristallites obtenus (supérieure à 1.000 Å) était de beaucoup supérieure à l'épaisseur d'une couche possible d'oxyde de nickel à la surface du film de nickel, comme le suggère le Professeur Gray.

M. Gray. — Une augmentation semblable de la susceptibilité magnétique a été observée lors de l'adsorption d'oxygène à la surface de l'oxyde de cuivre, comme cela a été décrit dans le *Bristol Sommer School* (juillet 1953).

M. D'Or. — Je ne pense pas qu'il ait été démontré que les effets auxquels le Dr Sachtler vient de faire allusion soient bien en relation avec l'adsorption et non avec la dissolution de l'hydrogène dans le métal.

M. Sachtler. — Les mesures photoélectriques du potentiel d'extraction et celles de la conductivité électrique, faites par Suhrmann, Sachtler et Schutz ont prouvé que l'hydrogène adsorbé donne son électron à la surface métallique. Les mesures du potentiel de contact, faites par Mignolet, donnèrent un résultat contraire.

Il est intéressant de noter que les expériences magnétiques des auteurs sont en faveur de la conception que l'hydrogène adsorbé sur les surfaces métalliques joue le rôle de donateur d'électrons.

M. D'Or. — Etant donnée la très faible dimension moyenne des particules sur lesquelles les expériences signalées ont été effectuées (50 Å), le fait que la nouvelle valeur de la susceptibilité magnétique en présence d'hydrogène s'établit très rapidement ne permet pas d'écarter l'hypothèse qu'il s'agit d'un phénomène de dissolution de l'hydrogène. On peut en effet se représenter que la diffusion des protons dans le réseau de nickel puisse se faire assez rapidement pour que les cristallites soient saturés en un temps très court.

M. Broeder. — Nous nous occupons actuellement d'étudier l'influence de l'hydrogène adsorbé (ou dissous) sur l'aimantation à saturation du nickel. Nous nous proposons d'étendre nos mesures jusqu'aux basses températures, où l'on peut suivre, de façon plus poussée, le cours de cette influence en fonction de la quantité d'hydrogène adsorbé.

M. Schuit. — Je suis d'accord avec M. D'Or sur le fait que nous ne sommes pas encore certains de savoir si l'adsorption mesurée de l'hydrogène n'implique pas en partie une dissolution de l'hydrogène. Néanmoins, dans les cas les plus favorables, on peut arriver à obtenir des adsorptions maxima de l'oxyde de carbone et de l'éthylène en bon accord avec les données obtenues avec l'hydrogène. Cela nous donne quelque confiance bien qu'il soit admis que la situation, du point de vue théorique, ne soit pas encore complètement claire.

M. Michel — Je partage l'opinion du Professeur D'Or quand il admet qu'il doit y avoir de l'hydrogène adsorbé et de l'hydrogène dans le réseau. Il y aurait grand intérêt à effectuer des mesures magnétiques dans le cas où la fixation de l'hydrogène est réversible ; si le point de Curie ne peut être déterminé, il faudrait peut-être examiner le cycle d'hystérésis.

M. Schuit. — L'adsorption maximum de l'hydrogène avait été déterminée en portant l'échantillon dégazé à une température de 400° C sous une pression de 100 mm de mercure, puis en abaissant la température jusqu'à — 70° C. Le résultat est à peu près comparable à celui obtenu avec la méthode de M. D'Or qui consiste à mesurer l'adsorption en partant de 180° C. Dans notre cas, la valeur de l'adsorption maximum, d'après Beeck, est généralement de l'ordre de 80 % de celle obtenue avec la méthode décrite plus haut.

M. D'Or — Pour décider si la dissolution intervient effectivement ou si les effets observés sont uniquement en relation avec un phénomène superficiel, il serait intéressant d'effectuer les mesures magnétiques une première fois sur un échantillon mis en contact avec l'hydrogène moléculaire à la température de l'azote liquide seulement, une seconde fois sur le même échantillon mis en contact avec l'hydrogène dès la température ordinaire puis refroidi à la température de l'azote liquide.

STRUCTURE ET TEXTURE DES CATALYSEURS NICKEL SUR SILICE

par G. C. A. SCHUIT et N. H. DE BOER
(Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam)

SOMMAIRE

I. Les catalyseurs du type Ni-SiO_2, préparés selon différentes méthodes, témoignent, vis-à-vis de gaz autres que l'hydrogène, d'une accessibilité variable de la surface du nickel. On peut distinguer deux effets :

a) les pores conduisant aux cristaux de nickel sont trop étroits ;

b) les surfaces de Ni et SiO_2 se recouvrent en partie.

On peut distinguer ces deux effets en étudiant deux propriétés :

a) jusqu'à quelle proportion le nickel présent peut être converti en $Ni(CO)_4$;

b) les écarts dans les rapports stoechiométriques de chimisorption maximum.

II. N'importe quel type de réaction, au stade de pré-réduction, par exemple la formation d'hydrosilicates, réduit cette accessibilité, comme conséquence de l'effet mentionné en *a*.

III. Le maximum d'adsorption sur le catalyseur Ni-SiO_2 étudié s'observe pour le rapport $CO : C_2H_4 : H_2 = 2 : 1 : 1$.

IV. Dans les catalyseurs étudiés, l'azote est chimisorbé sur le nickel, effet déjà observé par Beeck pour des films de Ni.

V. L'aire occupée par une seule molécule d'azote à — 196° C (méthode B.E.T.) sur la surface de nickel est de beaucoup inférieure à 16,2 Å^2 et probablement de l'ordre de 7 Å^2. Il y a soit formation d'une double couche à cette température (couche chimisorbée + couche de Van der Waals), soit orientation des molécules d'azote perpendiculairement à la surface pour des étendues plus grandes.

VI. L'aire occupée par la molécule d'hydrogène (6 Å^2) indique la prépondérance des plans (100) et (111) sur les surfaces des cristaux de Ni, pour les catalyseurs étudiés.

Introduction.

On connaît un certain nombre de méthodes assez différentes pour préparer des catalyseurs nickel sur silice. Par exemple, on peut imprégner la silice d'une solution d'un sel de nickel. Une autre méthode assez utilisée consiste à coprécipiter le gel de silice et l'hydroxyde de nickel. Les activités catalytiques des catalyseurs ayant la même composition chimique, mais préparés par des méthodes différentes, ne sont pas identiques : on trouve parfois des différences considérables. Dans la littérature, on trouve plusieurs explications de ce phénomène. Le plus souvent, on attribue les variations du pouvoir catalytique à l'existence de centres actifs différents résultant de variations dans les faces cristallines exposées de manière prépondérante. Une autre hypothèse envisage l'aire de la surface du nickel et l'empêchement de la coalescence des cristaux de nickel ; elle souligne donc les différences causées par la dispersion.

Enfin, on peut avancer une troisième hypothèse en supposant que la texture des catalyseurs et, par conséquent, leur activité soient différentes. Par exemple, les dimensions des pores peuvent varier, ce qui entraîne une diffusion des gaz plus ou moins lente.

Nous espérons montrer que l'effet de la texture est vraiment considérable, du moins pour les catalyseurs Ni-SiO_2 étudiés par nous. En même temps, nous croyons pouvoir démontrer la grande utilité de l'étude de l'adsorption chimique (« chimisorption ») pour l'étude de la texture.

Structure et texture préalables à la réduction.

Un échantillon de silice, après avoir été soumis à un traitement thermique à une température suffisamment élevée, aura acquis une certaine stabilité. Donc, si cet échantillon est imprégné avec une solution de nitrate de nickel, puis réduit, on peut s'attendre à trouver le nickel situé dans des pores qui soient en communication libre avec la phase gazeuse. Tout le nickel est donc probablement accessible.

Par contre, la coprécipitation du gel de silice et de l'hydroxyde de nickel fournit une masse qui peut encore subir d'importantes transformations. Pendant la réduction, la polymérisation de la silice peut continuer et l'hydroxyde de nickel est dans une situation relativement favorable pour réagir avec la silice. Il faut donc envisager la possibilité qu'après la réduction une partie du nickel se trouve séparée de la phase gazeuse par des pores qui sont tellement étroits que le nickel est, en effet, inaccessible, du moins pour certains gaz. On sait maintenant que le produit de la précipitation du nickel avec le silicate de soude contient parfois des composés semblables aux hydro-silicates [Feitknecht (1), De Lange et Visser (2), Longuet (3), Trambouze (4)]. Le diagramme de diffraction de l'hydro-

silicate est, en général, assez flou. L'ébullition de la bouillie pendant quelques heures ou le chauffage sous pression de vapeur d'eau à de hautes températures (synthèse hydrothermique) donne des structures assez définies. Suivant le rapport Ni/SiO_2, on peut aboutir à une antigorite ou à une montmorillonite [voir aussi Van Eijk van Voorthuijsen et Franzen (5)].

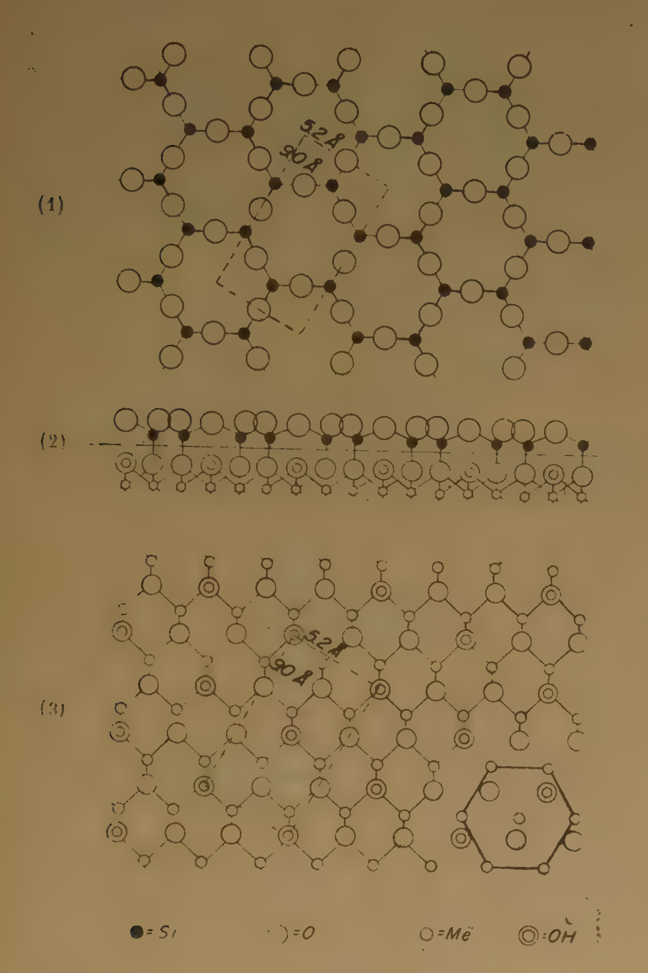


Fig. 1. — Les deux composantes d'une couche de la structure feuilletée des minéraux argileux.

(1) Vue perpendiculaire à la plaque.
A. Plaques tétraédriques.
(2) Vue parallèle à la plaque.
B. Plaques octaédriques.
(3) Vue perpendiculaire à la plaque.

La structure idéale de ces composés est montrée sur la figure 1. Il s'agit ici d'une structure feuilletée obtenue par l'empilement de deux types de couches dont une est comparable à celle rencontrée dans le $Ni(OH)_2$, où les ions nickel sont en position octaédrique par rapport aux ions oxygène ou hydroxyle. L'autre couche, Si_2O_5, est celle où l'ion silicium se trouve en position tétraédrique par rapport à ces ions. L'antigorite est formée par l'empilement de combinaisons d'une couche octaédrique avec une couche tétraédrique, la montmorillonite par des systèmes d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques.

On peut prédire, pour ces modèles, que le nickel se trouvera, après réduction, entouré de silice de façon beaucoup plus intime dans le second cas que dans le premier. En effet, De Lange et Visser ont déjà admis la possibilité que le nickel se trouve en couche mono-atomique entre deux couches de Si_2O_5 provenant de l'hydrosilicate et, comme l'ont démontré Van Eijk van Voorthuijsen et Franzen, le diagramme de diffraction des rayons X paraît confirmer cette supposition, du moins pour une certaine partie du nickel.

Le catalyseur d'imprégnation et le catalyseur provenant de la montmorillonite sont alors des extrêmes, entre lesquels on trouvera le catalyseur de coprécipitation. On peut ajouter un autre type plus proche du catalyseur d'imprégnation, réalisé lorsqu'on précipite le gel de silice et l'hydroxyde de nickel séparément et qu'on mélange ces composés après lavage ; on obtient ainsi un catalyseur où les possibilités de réaction ont été moindres.

L'ordre de l'accessibilité du nickel qu'on peut prévoir est donc probablement celui indiqué dans le tableau I.

Tableau I

Méthode de préparation du catalyseur Ni/SiO_2	*Accessibilité du nickel*
1° Gel de SiO_2 chauffé à une température élevée et imprégné à l'aide d'une solution de nitrate de nickel.	↓
2° Gel de silice et hydroxyde de nickel mélangés avant séchage.	
3° Coprécipitation du gel de silice et de l'hydroxyde de nickel.	Diminution de l'accessibilité du nickel après réduction
4° Ni-antigorite avant traitement hydrothermique.	
5° Ni-antigorite après traitement hydrothermique.	
6° Ni-montmorillonite avant traitement hydrothermique.	
7° Ni-montmorillonite après traitement hydrothermique.	↓

Principes des méthodes expérimentales.

Admettons pour le moment que l'accessibilité du nickel présente, en effet, des différences ; on peut

se demander alors comment il est possible de mesurer celles-ci.

On sait depuis BEECK [6] que l'adsorption chimique de certains gaz comme CO, H_2, C_2H_4 obéit à certaines relations stœchiométriques : à recouvrement complet, les quantités de gaz adsorbés seront dans le rapport CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 0.5 : 0.25. S'il faut envisager une accessibilité limitée, il est aussi vraisemblable que le degré d'accessibilité dépend des propriétés des gaz étudiés. Par conséquent il paraît possible de tirer des conclusions sur la texture à partir des déviations des rapports trouvés par BEECK. Evidemment, il faut effectuer les mesures dans un domaine de températures et de pressions où l'adsorption chimique est complète et l'adsorption de VAN DER WAALS encore insignifiante ; sinon il faut faire la correction de l'adsorption de VAN DER WAALS. Une autre possibilité est peut-être la réaction du nickel avec CO avec formation de nickel-carbonyle. Comme le nickel-carbonyle est volatil, on peut éliminer le nickel du catalyseur par passage de CO sur le catalyseur à une température d'environ 100° C. Evidemment, seul le nickel accessible à CO est éliminé et la réaction peut servir pour déterminer *le nickel inaccessible à CO.*

Il faut attirer l'attention sur le fait que les résultats des deux méthodes ne sont pas nécessairement identiques.

On pourrait envisager le cas où un cristal de nickel accessible serait si proche de la surface du support qu'une molécule de CO ne pourrait passer entre les deux surfaces.

Pour l'adsorption, il faut donc distinguer :

a) surface de nickel inaccessible parce que les pores conduisant au cristal sont trop étroits ;

b) surface de nickel inaccessible parce qu'elle est trop proche de la surface du support.

Travaux effectués.

Pour une gamme de catalyseurs Ni-SiO_2 réduits à 500° C et désorbés sous vide poussé à 400° C, nous avons déterminé :

A. *Le pouvoir maximum d'adsorption.*

a) l'adsorption VAN DER WAALS de l'azote à — 196° C (B.E.T. couche monomoléculaire) ;

b) l'adsorption de l'azote à 100 mm Hg et — 78° C ;

c) l'adsorption de l'hydrogène à 100 mm Hg et — 78° C. Pour effectuer cette détermination, le catalyseur a été chauffé à 400° C sous pression d'hydrogène puis, la température a été abaissée jusqu'à — 78° C, l'échantillon se trouvant toujours sous la même pression d'hydrogène ;

d) l'adsorption du CO à 100 mm Hg et — 78° C

e) l'adsorption de l'éthylène à 100 mm Hg et 0° C ;

f) pour une série de catalyseurs préparés par mélange du gel de silice avec l'hydroxyde de nickel, l'adsorption de VAN DER WAALS (B.E.T.) de l'azote après élimination du nickel.

B. *La quantité de nickel susceptible de réagir avec CO avec formation de $Ni(CO)_4$.*

Un courant de CO, purifié par passage à travers un tube chauffé à 300° C pour détruire le fer-carbonyle passe sur l'échantillon de catalyseur maintenu à 80° C et ensuite dans un autre tube à 300° C, où le nickel-carbonyle est détruit et le nickel se dépose. On détermine la quantité de nickel éliminé du catalyseur par pesée du second tube.

Les catalyseurs étudiés sont :

a) deux catalyseurs d'imprégnation :

I-1	SiO_2	93.5	Ni	6.5
I-2	SiO_2	86.5	Ni	13.5

b) cinq catalyseurs préparés par mélange de SiO_2-nH_2O avec $Ni(OH)_2$:

M-1	Ni	78	SiO_2	22
M-2	Ni	72	SiO_2	28
M-3	Ni	50	SiO_2	50
M-4	Ni	35	SiO_2	65
M-5	Ni	26	SiO_2	74

c) un catalyseur de coprécipitation :

C-1 Ni 70 SiO_2 30

d) un catalyseur obtenu par réduction d'antigorite de nickel obtenue par synthèse hydrothermique :

A-1 SiO_2 42.5 Ni 57.5

e) un catalyseur obtenu par ébullition de la bouillie, après la coprécipitation, pendant quelques heures et dont le diagramme de diffraction de montmorillonite est assez flou :

Mo-1 SiO_2 58 Ni 42

L'analyse des catalyseurs est donnée en poids. La silice utilisée pour l'imprégnation était DAVISON, grade 22. Adsorption B.E.T. de l'azote 146 cm^3/g à — 196° C.

C. *Mesures concernant l'activité des catalyseurs.*

Quelques catalyseurs ont été étudiés pour en déterminer les propriétés catalytiques pour les réactions suivantes :

a) l'hydrogénation de l'éthylène.

La réaction a été étudiée dans un appareil à circulation, copié sur l'appareil de BEECK.

b) l'hydrogénation du benzène.

L'appareil était du type conventionnel basé sur le principe dynamique. Le taux de transformation a été déterminé à l'aide de la réfraction du produit et en fonction de la température.

Résultats expérimentaux.

A. *Elimination du nickel par formation de $Ni(CO)_4$.*

TABLEAU II

Catalyseur	Méthode de préparation	Analyse Ni	Analyse SiO_2	% Ni élim. après 16 h	40 h	120 h
M-1	Mélange de SiO_2 et $Ni(OH)_2$	78	22	96		
M-2		72	28	85		
M-3		50	50	94		
M-4		35	65	90		
M-5		26	74	93		
C-1	Coprécipitation	70	30		46	
Mo-1	Coprécipitation et ébullition de la bouillie diagr. de diffraction de montmorillonite.	58	42			28

L'attention est attirée sur le fait que l'accessibilité du nickel dans les « catalyseurs de mélange » ne dépend pas du rapport Ni/SiO_2.

B. *Adsorption de van der Waals de l'azote à —196° C.* (Couche monomoléculaire B.E.T.)

Les résultats sont donnés sur la figure 2. On voit que les deux catalyseurs C-1 et Mo-1 qui présentaient le fait remarquable que le nickel n'était que partiellement accessible, ont aussi une surface de moindre étendue. Les catalyseurs d'imprégnation sont caractérisés par une surface plus grande que celles des catalyseurs de précipitation contenant la même quantité de nickel par gramme de silice.

Remarquons que pour les « catalyseurs de mélange » la surface dépend du rapport Ni/SiO_2 selon une équation linéaire :

$$n_w = 50 + 53.5\ p \qquad (1)$$

où n_w = adsorption B.E.T. (cm^3) :

$p = g$ Ni

La figure 3 donne l'adsorption B.E.T. pour les catalyseurs M-1-5 après élimination du nickel. De nouveau, on observe une équation linéaire :

$$n_{wa} = 50 + 37\ p \qquad (2)$$

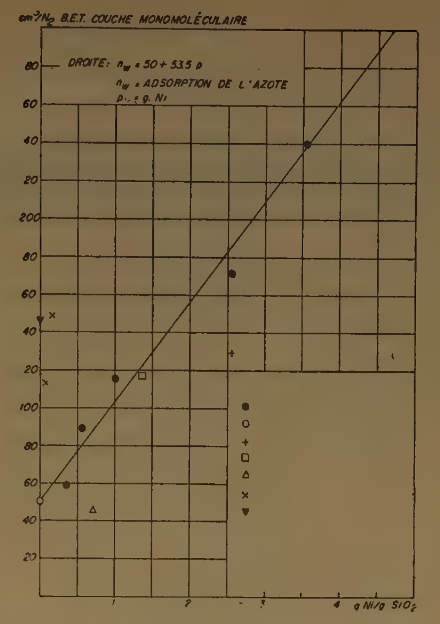
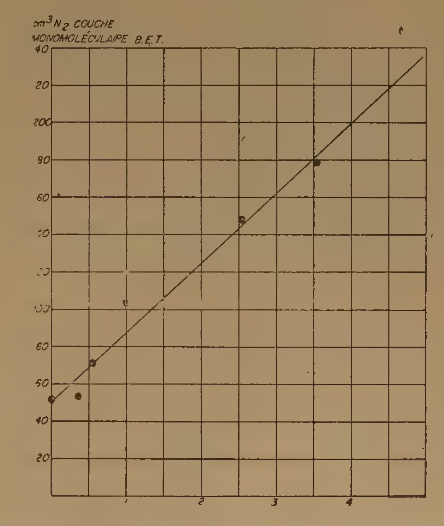


Fig. 2. — Adsorption de VAN DER WAALS de l'azote à — 196° C sur des catalyseurs Ni-SiO_2, couche monomoléculaire B.E.T.

● Catalyseurs M-1 - M-5.
○ SiO_2 utilisé pour M-1 - M-5.
+ Catalyseur C-1.
□ Catalyseur A-1.
△ Catalyseur Mo-1.
× Catalyseurs I-1 et I-2.
▼ SiO_2 utilisé pour I-1 et I-2. DAVISON.
Tous les échantillons contiennent 1 g SiO_2.



en abscisses : Ni/g SiO_2 dans le catalyseur avant traitement.

Fig. 3. — Adsorption de VAN DER WAALS de l'azote sur les catalyseurs M1-M5 après élimination du nickel.

où n_{wa} = adsorption B.E.T. (cm^3) après élimination du nickel.

et $p = g$ Ni dans le catalyseur initial.

C. *Adsorption d'hydrogène* (100 mm Hg, — 78° C).

Les résultats sont donnés sur la figure 4. Pour les catalyseurs M-1 - M-5, on trouve :

$$h = 1 + 23\ p \qquad (3)$$

où h = adsorption d'hydrogène (cm^3).

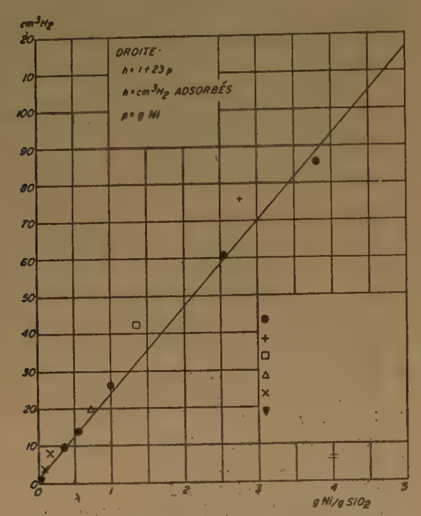


Fig. 4. — Adsorption de l'hydrogène sur des catalyseurs Ni-SiO_2.

- ● M1-M5.
- + C-1.
- □ A-1.
- △ Mo-1.
- × I 1-2.
- ▼ SiO_2 Davison.

Il faut signaler le fait que pour les catalyseurs C-1 et Mo-1, l'adsorption de l'hydrogène est *un peu plus élevée* que pour les catalyseurs M-1 - M-5.

D. *L'adsorption de CO et de N_2 à — 78° C et d'éthylène à 0° C.*

Les adsorptions de CO et de l'éthylène se distinguent par le fait qu'après une adsorption extrêmement rapide, on observe une diminution de volume beaucoup plus lente. Cette « adsorption lente » peut continuer pendant une vingtaine d'heures. Elle n'est pas toujours facile à séparer de l'adsorption initiale parce que la vitesse d'adsorption décroît avec le temps. Nous avons considéré comme adsorption rapide celle qui est mesurée après une heure.

Sur la figure 5, les valeurs obtenues ainsi pour CO sont portées en fonction de la quantité de nickel par gramme de silice. De nouveau, on observe que l'adsorption s'accroît d'une façon linéaire avec la quantité de nickel :

$$C = 3 + 28\ p \qquad (4)$$

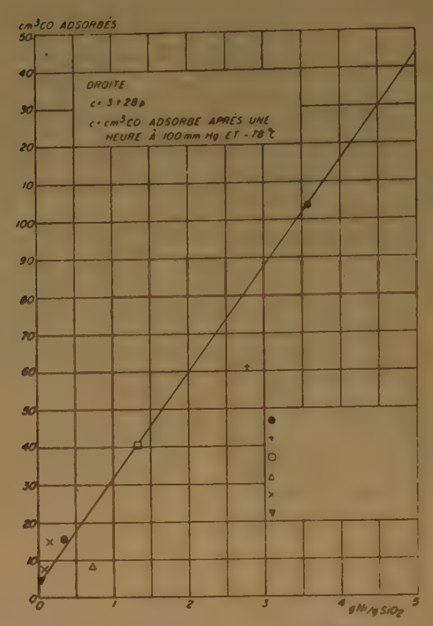


Fig. 5. — Adsorption de CO sur des catalyseurs Ni-SiO_2. 1 h., 100 mm Hg, — 78° C.

- ● M1 et M5.
- + C-1.
- □ A-1.
- △ Mo-1.
- × I-1 et I-2.
- ▼ SiO_2 Davison.

et que les catalyseurs C-1 et Mo-1 montrent une adsorption plus faible. L'adsorption de C_2H_4 et de N_2 à — 78° C est tout à fait semblable à celle de CO. Pour confirmer cette observation, nous avons porté sur la figure 6 l'adsorption de CO et d'azote en fonction de l'adsorption d'éthylène. Le rapport entre l'adsorption de CO et celle de l'éthylène est très voisin de 2, le rapport N_2/C_2H_4 de 1/3.

Ces résultats permettent de conclure que les adsorptions de CO, de C_2H_4 et de N_2 (— 78° C) sont des adsorptions chimiques. Pour l'adsorption de van der Waals, la quantité adsorbée doit diminuer dans la série $C_2H_4 > CO > N_2$ tandis que l'on trouve $CO > C_2H_4 > N_2$. De plus, l'adsorption

de l'azote à — 78° C sur les catalyseurs d'imprégnation est évidemment en bon accord avec la quantité de nickel et non avec la surface totale comme pour l'adsorption de l'azote à — 196° C.

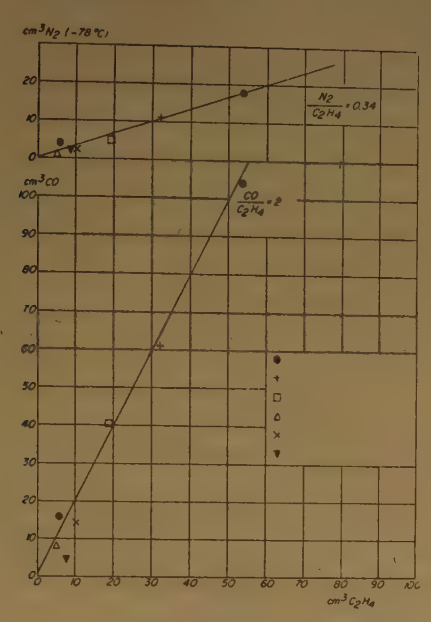


Fig. 6. — Comparaison de l'adsorption de CO, de C_2H_4 et de N_2 à — 78° C sur des catalyseurs Ni-SiO_2.

● M1 et M5.
+ C-1.
□ A-1.
△ Mo-1.
× I-2.
▼ SiO_2 Davison.

Nous avons, par conséquent, retrouvé pour les catalyseurs binaires l'adsorption chimique de l'azote, déjà signalée par Beeck (7) pour les couches métalliques. En bon accord avec Beeck, nous observons que la chaleur d'adsorption doit être peu élevée parce qu'il n'y a que 34 % de la surface de nickel occupée.

Signalons enfin que le rapport CO/C_2H_4 trouvé par nous n'est pas en accord avec la valeur trouvée par Beeck (= 4).

E. *Activité des catalyseurs.*

On pourrait s'attendre à ne trouver qu'une corrélation qualitative entre l'activité et les données de l'adsorption. C'est que la vitesse d'une réaction n'est pas déterminée seulement par la surface accessible, mais aussi par des facteurs tels que la vitesse de diffusion des gaz dans les granules de catalyseur. Le tableau III montre, en effet, l'existence de cette corrélation qualitative. Les catalyseurs utilisés pour les expériences sur l'activité n'étaient pas toujours les mêmes que ceux dont nous nous sommes servis pour les mesures de l'adsorption. Cependant, ils étaient du même type et avaient été préparés par des méthodes identiques. Dans ces cas, seules les qualifications sont données et pas les nombres.

Tableau III

Activité des catalyseurs Ni-SiO_2

Catalyseur	Activité relative pour l'hydrogénation	
	de l'éthylène	du benzène
1		60
1-2	220	
M		40
M-1	90	
M-5	30	
C-1	1	10
A-1		10
Mo-1	1	1

Discussion des résultats.

A. *Valeurs estimées de l'accessibilité.*

On pourrait définir une accessibilité maximum comme :

$$\varepsilon_1 = \frac{g \text{ Ni éliminé comme Ni(CO)}_4}{g \text{ Ni dans le catalyseur}}$$

et une accessibilité minimum comme :

$$\varepsilon_2 = \frac{\text{adsorption du gaz A} \times a}{2 \times \text{adsorption de l'hydrogène}}$$

où a = le nombre des centres occupés par une molécule du gaz A (1 pour CO et 2 pour C_2H_4). Le tableau IV donne les valeurs calculées de cette manière :

Tableau IV

Catalyseur	ε_1	ε_2	
		CO	C_2H_4
I-1	—	1.12	—
I-2	—	0.92	1.22
M-1	0.96	0.6	0.6
M-2	0.85	↑	↑
M-3	0.94		
M-4	0.90	↓	↓
M-5	0.93	0.6	0.6
C-1	0.46	0.41	0.42
A-1	—	0.48	0.44
Mo-1	0.28	0.20	0.24

Les résultats sont en bon accord avec les prévisions. On voit aussi que $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ comme nous l'avons prévu.

B. *Analyse plus détaillée des résultats obtenus avec les catalyseurs M_1-M_5 (« catalyseurs de mélange »).*

Comme nous sommes en possession d'une série de données précieuses sur ces catalyseurs, nous avons soumis ces résultats à une analyse plus minutieuse afin d'en tirer autant de renseignements que possible.

Précisons d'abord que toutes les expressions concernant l'adsorption en fonction de la quantité de nickel sont linéaires. Par conséquent, on peut imaginer un système comme le suivant (voir fig. 7).

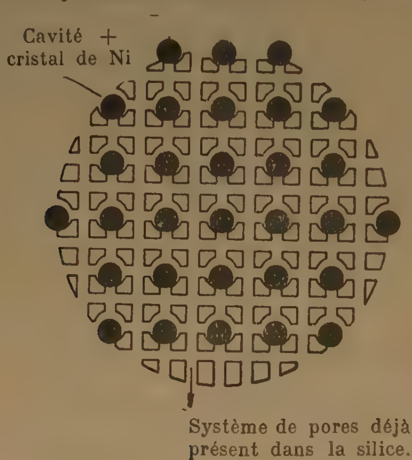


Fig. 7. — Modèle de granule de catalyseur Ni-SiO_2.

La silice est un gel poreux. Les cristaux de nickel sont égaux en ce qui concerne leurs dimensions. Pour introduire un cristal de nickel dans le gel, il faut produire une cavité dans le gel. Le cristal de nickel est alors introduit dans cette cavité et la quantité de gel déplacée pour former la cavité est ensuite ajoutée à la surface du granule de gel. La quantité de gel reste donc la même et la porosité du matériau est maintenue. En outre, on introduit de cette façon un nouveau type de pores. A condition que toutes les cavités aient la même dimension, il est facile de déduire qu'en effet pour un tel système l'adsorption dépend de façon linéaire de la quantité de nickel.

Soit F_S = surface initiale de la silice en Å^2 ;

R = le rayon d'une cavité (Å) ;

r = le rayon d'un cristal de nickel (Å) ;

$\sigma_H = \sigma_{CO}$ (Å^2) l'aire occupée par un atome d'hydrogène ou une molécule de CO ;

16.2 Å^2 = l'aire occupée par une molécule de l'azote adsorbée (VAN DER WAALS) à la surface du SiO^2 ;

σ_N = l'aire occupée par une molécule de l'azote adsorbée à la surface du nickel (Å^2) ;

N = nombre de cavités et de cristaux de nickel pour un gramme de nickel présent ;

β = partie non accessible de la surface de nickel du fait que le SiO_2 et le nickel se recouvrent partiellement (les surfaces de silice et de nickel ainsi devenues inaccessibles sont supposées égales) ;

p = nombre de grammes de nickel par gramme de SiO_2 ;

L = nombre de molécules par cm^3 de gaz (S.T.P.).

On peut, par conséquent, déduire les équations suivantes :

1° pour l'adsorption B.E.T. de l'azote, préalable à l'élimination du nickel :

$$\frac{F_S}{16.2} + \frac{Np \cdot 4\pi R^2}{16.2} - \frac{\beta Np \cdot 4\pi r^2}{16.2} + Np(1-\beta)\frac{4\pi r^2}{\sigma_N} = \ldots$$
$$\ldots = (50 + 53.5\,p)L$$

$$\frac{N}{L}\left\{\frac{4\pi R^2}{16.2} - \beta\frac{4\pi r^2}{16.2} + (1-\beta)\frac{4\pi r^2}{\sigma_N}\right\} = 53.5 \qquad (1\,a)$$

2° pour l'adsorption B.E.T. après élimination du nickel :

$$\frac{F_S}{16.2} + Np \cdot \frac{4\pi R^2}{16.2} = (50 + 37\,p)L$$

$$\frac{N}{L} \cdot \frac{4\pi R^2}{16.2} = 37 \qquad (2\,a)$$

3° pour l'adsorption de l'hydrogène, si l'on néglige le terme constant en (3) :

$$Np\,\frac{4\pi r^2}{\sigma_H} = 2 \times 23\,Lp$$

$$\frac{N}{L} \cdot \frac{4\pi r^2}{\sigma_H} = 46 \qquad (3\,a)$$

4° pour l'adsorption de CO, le terme constant en (4) étant négligé :

$$Np\,(1-\beta)\,\frac{4\pi r^2}{\sigma_H} = 28\,Lp$$

$$\frac{N}{L}\,(1-\beta)\,\frac{4\pi r^2}{\sigma_H} = 28 \qquad (4\,a)$$

5° enfin, pour le volume du nickel :

$$N \cdot \frac{4}{3}\,\pi r^3 = \frac{1}{8.85} \times 10^{24} \qquad (5)$$

où 8.85 est la densité du nickel.

Si :

$$S = \frac{N}{L} \cdot 4\pi R^2 \qquad (6)$$

$$s = \frac{N}{L} \cdot 4\pi r^2 \qquad (7)$$

nous avons les équations :

$$\frac{S}{16.2} - \beta\,\frac{s}{16.2} \times (1-\beta)\,\frac{s}{\sigma_N} = 53.5 \qquad (1\,b)$$

$$\frac{S}{16.2} = 37 \qquad (2\,b)$$

$$\frac{s}{\sigma_H} = 46 \tag{3 b}$$

$$(1 - \beta)\frac{s}{\sigma_H} = 28 \tag{4 b}$$

La solution des équations dépend du choix de σ_n.

$$S = 600 \tag{8}$$

$$\beta = 0.392 \tag{9}$$

$$\sigma_H = \frac{0.369\ \sigma_n}{0.608 - 0.0242\ \sigma_n} \tag{10}$$

$$s = \frac{16.95\ \sigma_n}{0.608 - 0.0242\ \sigma_n} \tag{11}$$

On peut facilement déduire de (5) et (7) que :

$$r = 12.65 \times \frac{1.000}{15\ s} \tag{12}$$

et de (6), (7) et (8) que :

$$\frac{r^2}{R^2} = \frac{s}{600} \tag{13}$$

La figure 8 représente σ_H, $\frac{r}{R}$ et r, et $(R - r)$ en fonction de σ_n.

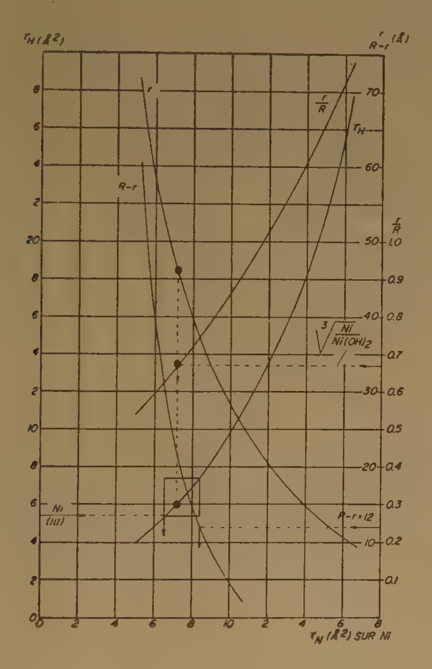


Fig. 8. — σ_H, $\frac{r}{R}$, r et $R - r$ en fonction de σ_N (sur Ni).

Il faut maintenant attirer l'attention sur les conditions suivantes :

1° $\frac{r}{R}$ *doit être inférieur à* 1.

Cette condition élimine le choix de $\sigma_n = 16.2$. Donc, *il n'est pas permis d'utiliser l'aire de* 16.2 *pour la molécule d'azote adsorbée sur la surface de nickel à* — 196° *C.*

Considérant que les cavités dans la silice sont probablement causées par les cristallites de $Ni(OH)_2$ initialement présents, on peut supposer que $\frac{r}{R}$ est déterminé par le rapport entre le volume de nickel et celui de l'hydroxyde, c'est-à-dire que $\frac{r}{R}$ est égal à 0.67, correspondant à $\sigma_H = 5.8$ Å² et $\sigma_N = 7.2$ Å².

$\frac{r}{R}$ *doit être supérieur à* 0.

Cette condition élimine la supposition $\sigma_N = 2\ \sigma_H$, valable si la couche monomoléculaire de l'azote est une couche formée par recouvrement de deux centres par une seule molécule d'azote (adsorption chimique de l'azote).

2° σ_H *doit être supérieur à* 5.4 Å², parce que c'est l'aire d'un atome de nickel (111), face cristalline la plus dense.

donc : $\sigma_N > 6.8$ Å²

3° $(R - r)$ *doit être supérieur à* 12 Å.

Si l'on suppose que le diamètre d'une molécule d'azote est de 4 Å et que, pour assurer un recouvrement complet de la silice et du nickel, il faut trois couches, on a :

$\sigma_n < 8.4$ Å² et $\sigma_H < 7.4$ Å².

Donc, nos conclusions sont les suivantes :

I. $5.4 < \sigma_H < 7.4$ (Å²), ce qui veut dire que le polyèdre de Sachtler et al. [8] convient bien pour nos catalyseurs, d'autant plus que nous avons une certaine préférence pour $\sigma_H \infty 5.8$ Å².

II. $6.8 < \sigma_N < 8.4$ (Å²), ce qui veut dire, en considérant que nous avons pensé trouver de l'azote adsorbé chimiquement, que la couche dite monomoléculaire de l'azote à — 196° C, trouvée par la méthode B.E.T. est en vérité à peu près une couche double. Cela est en très bon accord avec l'observation faite par Beeck [7] pour les couches de nickel obtenues par évaporation et condensation. Donc, ou bien il se forme une couche d'azote chimisorbé et, en outre, une couche adsorbée de van der Waals, ou bien les molécules d'azote se placent dans une position perpendiculaire sur la surface en occupant un seul centre. Ce dernier phénomène ne se présente que si le degré de recouvrement devient considérable.

Pour finir, si nous admettons la présence d'un système comme celui proposé ici, le diamètre des cris-

taux de nickel est d'environ 90 Å (suffisant pour expliquer le ferromagnétisme) et les cavités ont un diamètre de 140 Å. En supposant que la couche B.E.T. de l'azote sur la silice a une épaisseur de 4 Å, et la double couche sur le nickel de 9 Å, nous pouvons estimer β à partir du modèle géométrique. La figure 9 donne le résultat : β est d'environ 0.36, valeur qui s'accorde remarquablement bien avec la valeur observée.

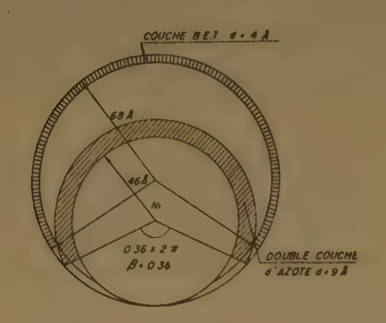


Fig. 9. — Dimensions d'une cavité dans le catalyseur Ni-SiO_2.
σ_H = 5.8 $Å^2$.
σ_N (sur Ni) = 7.2 $Å^2$.
(sur SiO_2) = 16.2 $Å^2$.
Volume moléculaire N_2 = 64 $Å^3$.

Conclusions.

1° Des catalyseurs Ni-SiO_2 préparés par des méthodes différentes se distinguent par des différences dans l'accessibilité du nickel pour des gaz autres que l'hydrogène.

On peut distinguer deux cas :

a) les pores sont trop étroits pour que le cristal puisse être atteint par les molécules gazeuses ;

b) les cristaux sont adhérents à la surface de la silice.

Pour distinguer entre ces deux cas, il faut déterminer la quantité de nickel qui se laisse éliminer par réaction avec le CO sous forme de nickel-tétracarbonyle, et étudier les écarts de l'adsorption chimique (CO, C_2H_4) par rapport aux relations stœchiométriques.

2° Au fur et à mesure qu'il y a réaction entre $Ni(OH)_2$ et SiO_2 avant la réduction, par exemple lorsqu'il se forme des hydrosilicates, il y a diminution de l'accessibilité par l'effet (*a*).

3° Sur les catalyseurs Ni-SiO_2 étudiés par nous, les adsorptions maxima se font suivant les rapports CO : C_2H_4 : H_2 = 2 : 1 : 1.

4° Sur nos catalyseurs, l'azote montre une adsorption chimique à la surface du nickel du même type que celui déjà signalé par BEECK pour les « films ».

5° Il apparaît que l'aire occupée par une molécule d'azote adsorbée à — 196° C (adsorption B.E.T.) sur la surface de nickel est beaucoup plus petite que 16.2 $Å^2$. Nous l'estimons à 7 $Å^2$. Il y a soit formation d'une double couche (adsorption chimique + adsorption de VAN DER WAALS) soit orientation des molécules d'azote perpendiculairement à la surface quand le degré de recouvrement devient élevé.

6° L'aire, occupée par un atome d'hydrogène sur la surface du nickel de nos catalyseurs, est d'environ 6 $Å^2$, ce qui paraît indiquer que les faces cristallines prépondérantes sont (100) et (111).

Les travaux publiés dans cet article ont été effectués au Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam. Nous tenons à remercier MM. les Directeurs de la N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij et du Laboratoire pour avoir bien voulu permettre la publication des résultats.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. FEITKNECHT et A. BERGER. — *Helv. Chim. Acta* (1942), **25**, 1543.
(2) J. J. DE LANGE et G. H. VISSER. — *Ingenieur* (Utrecht) (1946), **58**, 24.
(3) J. LONGUET. — *Compt. rend.* (1947), **225**, 869 ; *Bull. Soc. Chim. France*, **1949**, 155.
(4) Y. TRAMBOUZE. — *Adsorption et cinétique hétérogène.* Coll. Int. du Centre National de la Recherche Scientifique, XIX, p. 143.
(5) J. J. B. VAN EYK VAN VOORTHUIJSEN et P. FRANZEN. — *Rec. trav. chim.* (1951), **70**, 793.
(6) O. BEECK, A. SMITH et A. WHEELER. — *Proc. Roy. Soc.* (London), (1940), **A 177**, 62.
(7) O. BEECK. — *Advances in catalysis* (1949), vol. II, p. 151.
(8) W. M. H. SACHTLER, J. DORGELO et W. VAN DER KNAAP. — *Structure et Texture des catalyseurs*, Paris, 1954.

DISCUSSION

M. Natta. — La perte de poids par élimination de nickel-carbonyle a été reliée à l'accessibilité des molécules d'oxyde de carbone à la surface des cristaux de nickel qui se trouverait empêchée par les petites dimensions des pores. Je pense qu'elle dépend plutôt de l'existence de pores de dimensions telles que le départ des molécules de nickel-carbonyle soit rendu possible. Ce dernier a un diamètre beaucoup plus grand que celui de l'oxyde de carbone.

Un cas analogue se présente dans la corrosion des alliages de fer et de nickel par l'oxyde de carbone. Pour empêcher la corrosion superficielle, il suffit de petites quantités de chrome dans les alliages de fer (ou de cuivre dans les alliages de nickel). C'est aux grandes dimensions de la molécule de fer-carbonyle ou de nickel-carbonyle que l'oxyde de carbone doit ne pouvoir, dans certains cas, éliminer le fer ou le nickel à l'état de composé volatil, bien qu'il parvienne sur la surface de ces métaux.

M. Schuit. — Je suis d'accord avec le Professeur NATTA que l'absence de réaction du nickel avec l'oxyde de carbone peut s'expliquer aussi, et peut-être d'une manière plus naturelle, en admettant que le nickel-carbonyle ne peut sortir de la cavité. Néanmoins, les deux explications conduisent au même résultat ; il y a une certaine quantité de pores qui sont tellement étroits qu'il y a inhibition du passage.

STRUCTURE ET TEXTURE DES COUCHES MÉTALLIQUES DE NICKEL OBTENUES PAR ÉVAPORATION ET DÉTERMINÉES AVEC L'EMPLOI DU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE ET DE LA DIFFRACTION DES ÉLECTRONS

par W. M. H. SACHTLER, G. DORGELO et W. VAN DER KNAAP
(Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam)

SOMMAIRE

Pour étudier les processus fondamentaux en catalyse hétérogène, des couches de nickel extrêmement pures ont été préparées et leur structure examinée au moyen de la microscopie électronique, de la diffraction électronique, des rayons X et par spectroscopie d'émission. Le nickel pur a été évaporé lentement dans un appareil entièrement en verre, sous une pression de moins de 10^{-7} mm à l'exclusion complète de vapeurs de graisse. Contrairement aux résultats de BEECK, il a été possible de produire des cristallites bien orientées avec la face (110) parallèle à l'assise, en l'absence d'un gaz. Le degré de l'orientation ne dépend que de la température et de l'épaisseur des couches. L'orientation observée est expliquée théoriquement sur la base des principes donnés par STRANSKI et al. pour la cinétique de la formation des cristaux homopolaires. Le microscope électronique démontre que les surfaces cristallines des couches orientées ne contiennent pas de « plateaux » ; c'est pourquoi il faut conclure que la face (110), parallèle à l'assise, n'apparaît que très rarement à l'extérieur du cristallite et n'est pas responsable de l'activité catalytique élevée observée des couches orientées.

Introduction.

Pour comprendre les réactions chimiques au contact des surfaces assez compliquées d'un catalyseur commercial, il semble nécessaire d'étudier d'abord les phénomènes qui se passent sur une surface simple de structure et de texture bien déterminées. Pour obtenir des surfaces métalliques idéales, nous avons évaporé du nickel pur dans un vide très poussé.

Il y a une vingtaine d'années, Otto BEECK (1, 2) et ses collaborateurs ont commencé à étudier les propriétés catalytiques de tels films métalliques, et ils ont trouvé que leur activité dépend sensiblement de leur structure. En particulier ils ont pu montrer que des couches orientées avec la face (110) parallèle à l'assise ont une activité élevée dans l'hydrogénation de l'éthylène. Le mécanisme de cette orientation et la raison de l'activité élevée des films orientés étaient difficiles à comprendre.

C'est pourquoi nous avons étudié la structure et la texture de telles couches de nickel condensé, en concentrant notre intérêt principal sur deux problèmes :

1° quelle est la cause de l'orientation d'un film condensé ?

2° quelles faces cristallographiques sont présentes sur la surface d'un film orienté ?

On arrive à résoudre ces deux problèmes en combinant des méthodes d'investigation différentes, principalement la microscopie électronique, la diffraction des électrons et la diffraction des rayons X. Il est possible d'expliciter les résultats obtenus à l'aide des principes donnés par W. KOSSEL (3), I. N. STRANSKI (4) et al. pour la cinétique de la croissance des cristaux.

Expérience.

Il est apparu que la présence des vapeurs organiques est nuisible pour la structure des films métalliques condensés (5) ; c'est pourquoi nous avons décidé d'éviter absolument tous robinets ou joints rodés graissés. Notre appareil, montré schématiquement sur la figure 1, est construit complètement en verre pyrex ; une valve à mercure permet de séparer la cellule d'évaporation du système de pompes ; deux pièges à azote liquide empêchent la vapeur de mercure de venir au contact du nickel. Après avoir

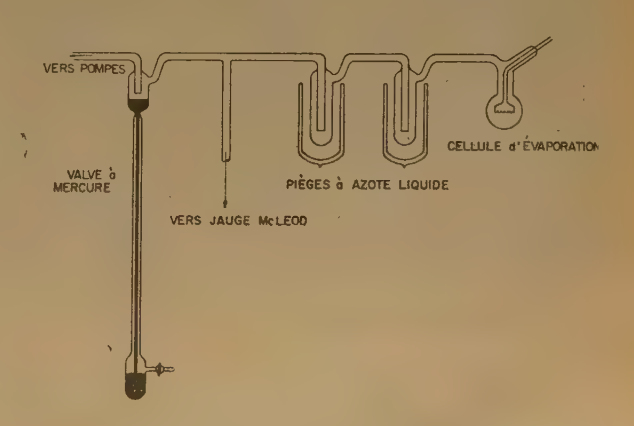


Fig. 1. — Appareil à vide poussé

chauffé l'appareil à une température de 450° C environ pendant quelques jours, il est possible de maintenir une pression de 10^{-7} mm, quand la valve est fermée. Les fils de nickel peuvent être chauffés électriquement et à une température de 1.240° C le nickel commence à s'évaporer visiblement. Dans nos expériences la vapeur se condense sur le verre à une vitesse de 0,005 — 0,15 mg/h. De même de petites plaquettes de verre, que l'on avait posées dans la cellule d'évaporation, se couvrent d'une couche de nickel. La température de ce processus peut être contrôlée en plongeant la cellule dans un bain de température connue.

Après la fin de la condensation, on enlève le bain et, plus tard, on remplit l'appareil d'anhydride carbonique sec. Après cela on peut ouvrir l'appareil et préparer les plaquettes, couvertes de nickel, pour le microscope électronique ou les introduire dans la camera de diffraction électronique ou celle des rayons X. Enfin il est possible d'analyser la quantité de nickel condensé sur la surface d'une plaquette. La vraie épaisseur des couches ne peut pas être déterminée puisque la masse spécifique des films est inconnue ; c'est pourquoi on remplace l'épaisseur par le « nombre d'atomes par cm² » (*).

Pour obtenir des photos de microscopie électronique, on prépare des répliques des surfaces métalliques par projection de carbone sur ces surfaces. Ensuite les répliques sont enlevées et ombragées par évaporation oblique de palladium. Ces répliques ombragées peuvent être regardées au microscope électronique. En général, on utilise un agrandissement de 10.000 ou 20.000.

Résultats.

A) *Facteurs responsables pour l'orientation.*

Beeck ([1], [2],[5]) avait trouvé que la présence d'un gaz inerte pendant l'évaporation du nickel provoque la formation d'un film orienté, tandis que les films condensés sous vide ne sont que très faiblement orientés. Cependant, nous avons obtenu des films parfaitement orientés avec la face (110) parallèle à l'assise en évaporant le métal sous un vide vraiment très poussé. Peut-être cette différence entre nos résultats et ceux de Beeck peut s'expliquer par l'absence absolue de vapeurs de graisse dans notre appareil. Evidemment il faut conclure que le phénomène de l'orientation est provoqué par les propriétés du métal lui-même. Dans des expériences faites avec l'argon ou l'azote nous n'avons pu observer aucune augmentation du degré d'orientation de la face (110).

L'orientation dépend clairement de deux facteurs :

1° la température de la condensation ;

2° l'épaisseur de la couche.

La vitesse des atomes dans la vapeur est sans influence comme Levinstein ([6]) l'a prouvé. Aux températures très basses, les atomes ne sont pas mobiles sur la surface et restent à la place de leur premier impact. Mais, quand la température est élevée, les atomes peuvent se mouvoir et des cristallites se forment. La microscopie électronique permet de voir ces cristaux dont la grandeur est, en outre, très caractéristique de la température appliquée. Les figures 2 *a-c* montrent comment la texture des couches dépend de la température de condensation. A une température du bain de 80° C les cristaux sont nettement plus grands que ceux qui se forment aux températures plus basses. C'est d'ailleurs en bon accord avec les observations de Gomer ([7]) et de Haefer ([8]) et ses collaborateurs qui, employant le microscope de Müller, ont trouvé que, sur les surfaces de nickel, les atomes deviennent déjà mobiles à une température de 100° C.

Il est important de constater que les films condensés à basse température (azote liquide, neige carbonique) ne sont jamais orientés (à condition qu'une recristallisation spontanée n'ait pu se produire après la fin de l'évaporation). Evidemment, c'est une condition nécessaire pour l'orientation que les atomes aient une mobilité suffisante sur la surface du film.

Si l'on choisit une température de condensation assez haute, le degré d'orientation ne dépend plus que de l'épaisseur du film. Les photos 3 *a-c* montrent les diagrammes de diffraction électronique de quelques couches de nickel de diverses épaisseurs. Il est évident que le radiogramme devient pareil à celui d'un monocristal tournant autour de l'axe [110], lorsque l'épaisseur de la couche métallique augmente. Il faut donc conclure que le phénomène de l'orientation doit être directement relié à la croissance des cristaux métalliques qui forment la couche.

Avant de donner une interprétation théorique de ces résultats, il faut envisager une deuxième observation.

B) *Etude cristallographique de la surface des films.*

Pour interpréter l'activité catalytique d'un film orienté, il semble nécessaire de savoir quelles faces

(*) Dans le nickel massif (densité = 8,8), une couche de 1.000 Å d'épaisseur a un nombre d'atomes par cm² de $9,0.10^{17}$.



Fig. 2. — Influence sur la texture des films de la température de dépôt.

Agrandissement : 10.000
Orientation : nulle
Pente d'ombre : 1 : 2

Fig 2. *a* — Température du bain pendant le dépôt du film : — 78 C°

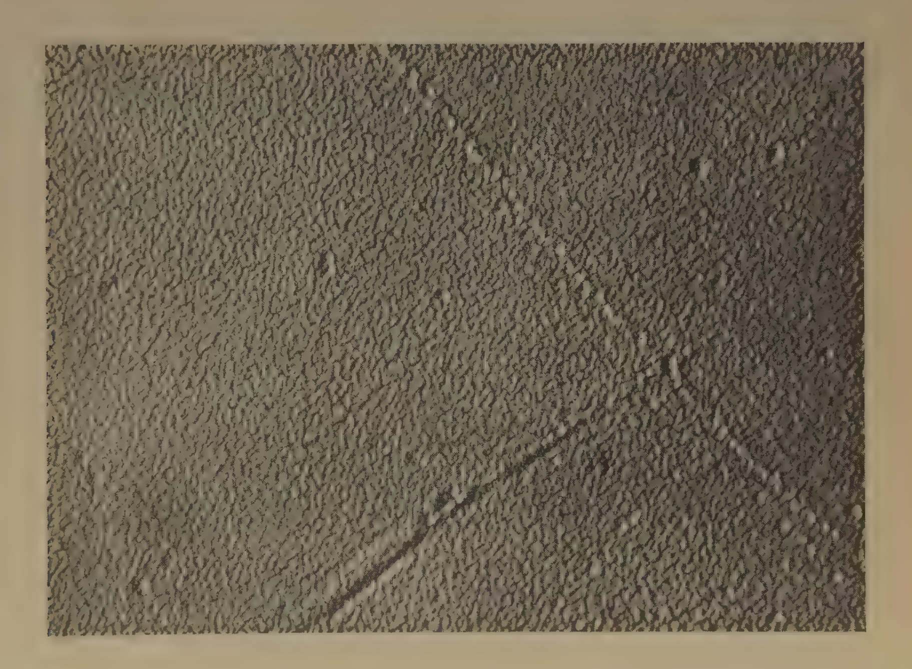


Fig. 2 *b*. — Température du bain pendant le dépôt du film : + 20°C.

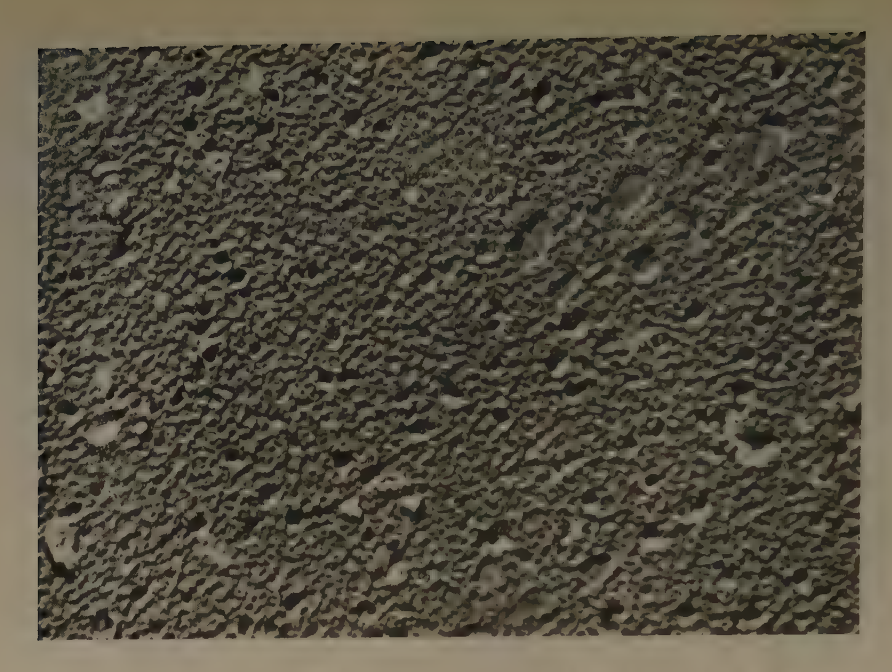


Fig. 2 *c*. — Température du bain pendant le dépôt du film : + 80°C

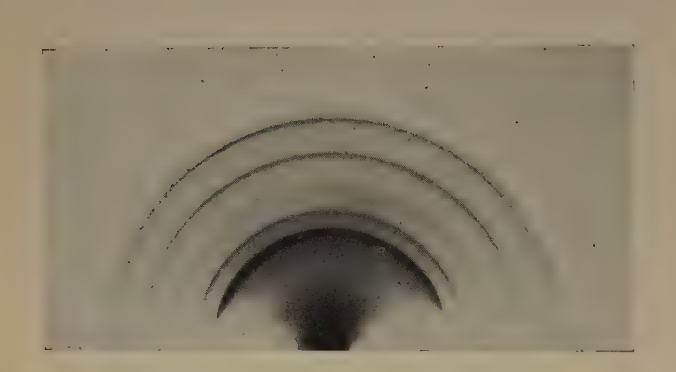


Fig. 3 *a* Nombre d'atomes par cm² : $\simeq 1.10^{18}$



Fig. 3 *b* — Nombre d'atomes par cm² $\simeq 3.10^{18}$



Fig. 3 *c*. — Nombre d'atomes par cm² $\simeq 14.10^{18}$

Fig. 3 — Radiogrammes de diffraction électronique de 3 films de diverses épaisseurs. Température du bain pendant le dépôt : 20°C



Fig. 5. — Surface d'un film bien orienté
Agrandissement : 10.000 Pente d'ombre : 1 : 2

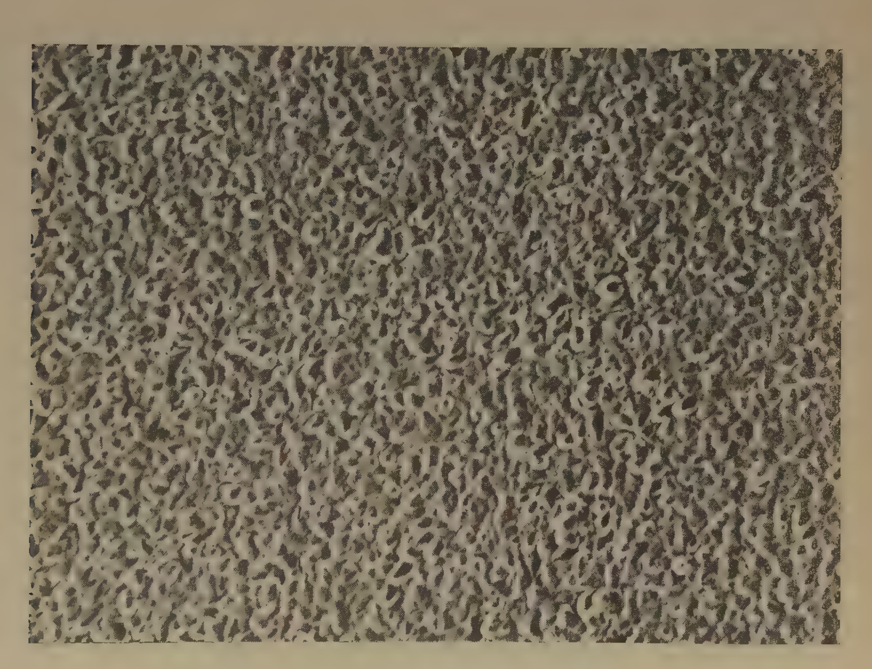


Fig. 6. Surface du même film comme sur la fig. 5.
Agrandissement : 20.000 Pente d'ombre : 1 : 1

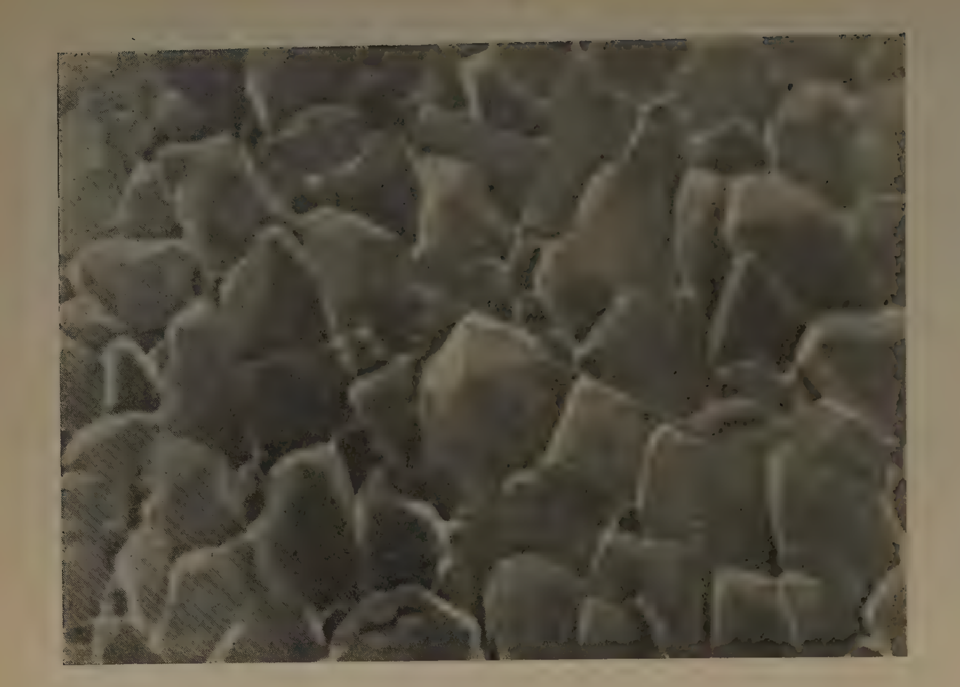


Fig. 7. *a*

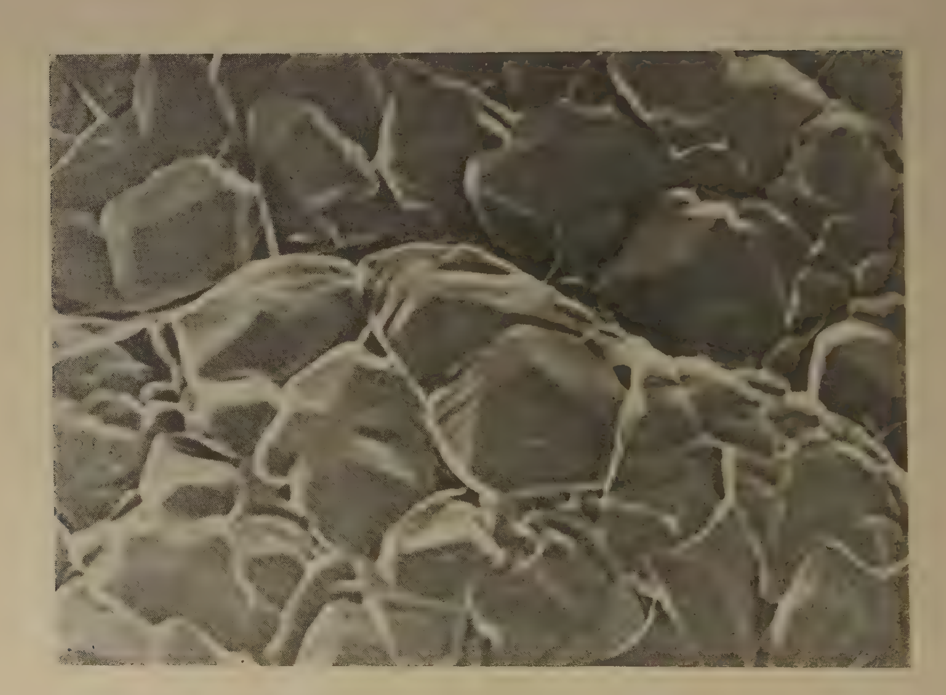
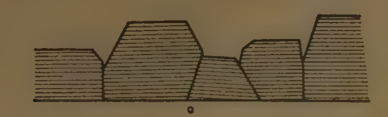


Fig. 7.

Fig. 7. Parties de la surface d'un film, condensé à — 196°C et ensuite recristallisé. Agrandissement : 40.000. La réplique n'est pas ombragée.

cristallographiques forment la surface de la pellicule. En principe, il y a deux possibilités extrêmes. schématisées sur la figure 4.



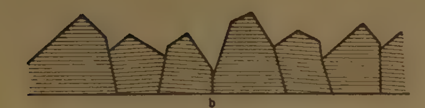


Fig. 4. — Surface de films orientés (schématique)
a) la face parallèle à l'assise prévaut sur la surface du film.
b) la face parallèle à l'assise n'est pas représentée sur la surface du film.

a) la face qui est parallèle à l'assise prévaut sur la surface ;

b) la face qui est parallèle à l'assise n'est pas représentée sur la surface du film.

L'emploi du microscope électronique nous permet de comparer la vraie texture de la surface avec ces deux schémas.

Les figures 2 *a-c* montrent des microphotographies des répliques des surfaces des films *non* orientés. On s'aperçoit que dans la figure 2 *c* la réplique contient encore quelques empreintes de plateaux horizontaux. Il faut donc conclure que les faces parallèles à l'assise participent encore à la surface. Par contre, la figure 5 montre la surface d'un film parfaitement orienté, dans laquelle l'absence absolue de faces horizontales doit être constatée. Pour établir ce résultat, nous avons étudié plusieurs couches de ce genre d'orientation sous des conditions diverses. La figure 6 montre une réplique ombragée sous un angle à tangente plus élevée et d'un agrandissement de 20.000. Cette photo permet de voir les fonds des puits dans la réplique qui correspondent aux sommets des montagnes dans l'original. Toujours on revoit des pyramides ou toits ou cubes obliques, mais nulle part on ne voit un plateau horizontal. Il faut donc conclure que le plan (110), qui dans les films orientés est parallèle à l'assise, n'est pas représenté sur la surface. Du moins il n'est pas plus fréquent dans les films orientés que dans les films non orientés.

Les figures 7 *a-b* montrent la surface d'un autre film assez épais qui avait été condensé à la température de l'azote liquide et ensuite recristallisé après l'enlèvement du vase de DEWAR. Dans ce cas les cristaux sont plus grands et leur forme individuelle peut bien être étudiée. Mais il n'est pas possible d'en tirer des conclusions au sujet de l'orientation puisque le phénomène de la recristallisation est complètement différent de celui de la croissance des cristaux dans la vapeur du métal.

Considérations théoriques.

Nous avons vu que les films métalliques consistent en un grand nombre de petits cristaux qui tous croissent dans la vapeur homogène du métal. Dans les directions latérales du film, cette croissance est limitée par la présence des cristaux voisins ; seulement dans la direction perpendiculaire, les cristaux peuvent croître en toute liberté. Dans le stade initial de formation, la distribution des cristallites est encore complètement accidentelle, comme nous l'avons vu.

Or, il faut rappeler que les vitesses de croissance des différentes faces cristallographiques sont, en général, différentes. Cela signifie qu'une sorte de concurrence s'établit parmi les différents cristaux.

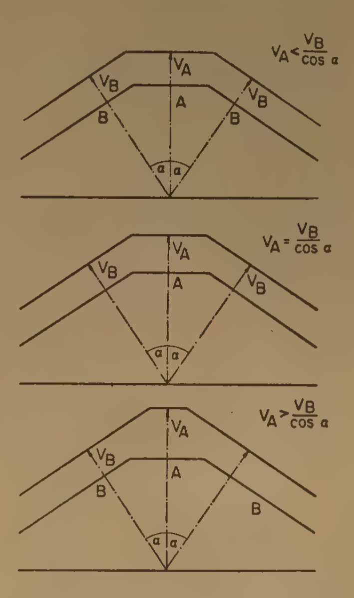


Fig. 8. — Croissance d'un cristal.

Ceux dont la vitesse de croissance maximum est perpendiculaire à l'assise l'emporteront sur les autres. Car, aussitôt que ces cristaux auront surpassé d'un peu leurs voisins, ils ne seront plus gênés par eux et dès lors seront capables de s'étendre dans toutes les directions.

Par conséquent, ces cristaux, ayant la direction de

croissance maximum perpendiculaire à l'assise, domineront finalement dans la surface du film. Il est seulement nécessaire que la température et l'épaisseur du film soient suffisantes pour permettre d'atteindre cet état d'équilibre.

La validité de cette hypothèse simple qui, en principe, peut expliquer le phénomène de l'orientation, est limitée par le fait bien connu que les faces de très grande vitesse de croissance disparaissent bientôt à l'extérieur.

Soit, sur la figure 8, un plain A de vitesse de croissance plus grande que B, et α l'angle entre les normales des plans. Il faut alors distinguer trois cas :

$$v_A > \frac{v_B}{\cos\ \alpha} \quad : \text{A disparaît ;} \tag{1}$$

$$v_A = \frac{v_B}{\cos\ \alpha} \quad : \text{A reste constant ;} \tag{2}$$

$$v_A < \frac{v_B}{\cos\ \alpha} \quad : \text{A s'agrandit.} \tag{3}$$

Cela veut dire que, si la vitesse de croissance d'une certaine face est plus grande que la résultante des vitesses des faces avoisinantes, elle sera finalement condamnée par elles, et le cristal continuera à s'accroître dans cette direction particulière avec la vitesse résultante des faces stables.

De la sorte, il est en principe possible de calculer toutes les vitesses finales avec lesquelles un cristal s'accroît dans une direction quelconque, après que les faces instables ont disparu. Pour un tel calcul, il suffirait de connaître les vitesses absolues de croissance des diverses faces et la géométrie du réseau cristallin. On obtiendra un nombre de vitesses « stables » qui participeront à la concurrence entre les différents cristaux. Les cristaux qui l'emporteront seront ceux dont la vitesse de croissance perpendiculaire au film sera la plus grande.

Une poursuite rigoureuse du calcul esquissé n'est pas encore possible puisque les vitesses absolues de croissance des différentes faces du nickel ne sont pas connues. Mais, pour prédire l'orientation du film, il est suffisant de connaître les vitesses *relatives* qui peuvent être estimées grâce à la théorie de Kossel [3], Stranski [4] et Kaischew [9, 10]. Selon cette théorie, la vitesse d'une face quelconque est déterminée par le nombre d'atomes voisins qu'un nouvel atome trouvera quand il est adsorbé sur la face en question, et également des distances respectives entre le nouvel arrivant et ses voisins. Pour le réseau cubique à faces centrées du nickel, les valeurs nécessaires pour l'estimation des vitesses relatives sont données au tableau I ; n_1, n_2, n_3, n_4 sont respectivement les nombres de premiers, seconds, troisièmes, et quatrièmes voisins d'un atome adsorbé sur la face (hkl), r_1, r_2, r_3 et r_4 sont les distances correspondantes.

Tableau I

(hkl)	n_1 ($r_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}\ a$)	n_2 ($r_2 = a$)	n_3 ($r_3 = \sqrt{\frac{3}{2}}\ a$)	n_4 ($r = 2\ a$)
(111)	3	3	9	3
(100)	4	1	12	4
(110)	5	2	10	5
(210)	6	2	12	6
(211)	5	3	12	6
(310)	6	2	12	6
(311)	5	3	12	6
(321)	6	3	12	6

Dans tous les cas où la théorie de Stranski a été confrontée avec l'expérience [11], il est apparu que la contribution des premiers voisins est prédominante sur celle des deuxièmes voisins. L'influence due aux troisièmes et tous les autres voisins peut toujours être négligée. On peut donc conclure : $v_{321} > v_{310} \simeq v_{210} > v_{311} \simeq v_{211} > v_{110} \gg v_{100} \simeq v_{111}$.

En comparant (100) et (111), on s'aperçoit que l'augmentation de n_1 est probablement compensée partiellement par la diminution de n_2, tandis que la différence entre (110) et (100) est fort prononcée puisque n_1 et n_2 varient dans le même sens.

De ces faits, il faut conclure que les faces (111) et (100) sont les plus stables. En regardant le tableau I, il nous semble extrêmement improbable que v_{100} soit plus grand que $\dfrac{v_{111}}{\cos\ \alpha} = 1{,}713\ v_{111}$ ce qui serait nécessaire pour faire disparaître les faces (100) au détriment des faces (111). Par conséquent la forme d'équilibre de tous nos cristallites doit avoir aussi bien des faces (100) que (111) (c'est-à-dire des faces cubiques et octaédriques) sur la surface, et est donc un *tétradécaèdre* (voir fig. 9) [11]. On peut même prédire que les arêtes qui séparent les faces (100) sont dégénérées en points comme la figure 9 le montre, puisque la vitesse de croissance de ces arêtes serait égale à $\sqrt{2}\ .\ v_{100}$, ce qui est sans doute plus grand que la vitesse résultante des deux faces octaédriques adjacentes à la fin de l'arête ($v_{rés} = \sqrt{1{,}5}\ .\ v_{111}$).

Pour prédire l'orientation des films, il ne nous reste donc plus qu'à trouver la direction cristallographique de croissance maximum du tétradécaèdre, car cette direction doit indiquer l'orientation du film. Ce problème est très facile, car, naturellement, la vitesse de croissance d'un sommet doit toujours être plus

grande que celle des plans et arêtes adjacents. Par conséquent, la direction [110] qui représente la direction de croissance pour tous les sommets du

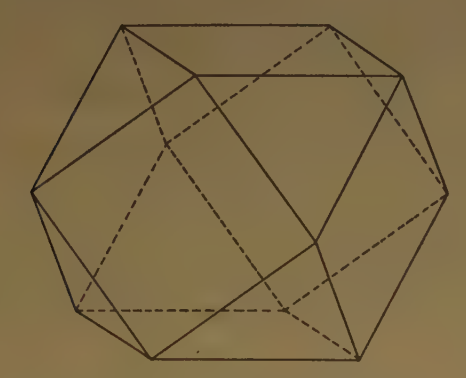


Fig. 9. — Le tétradécaèdre

tétradécaèdre, est la direction de croissance maximum et les films doivent donc s'orienter avec la face (110) parallèle à l'assise.

Conclusions.

Nous avons vu que les résultats expérimentaux, obtenus par la microscopie électronique et la diffraction des électrons, à savoir :

1° les faces (110) sont parallèles à l'assise,

2° les faces (110) ne se trouvent pas sur la surface du film (*),

Sont en bon accord avec les résultats déduits de la théorie à condition que les cristaux ne soient bordés que des faces (100) et (111).

Généralisant les conclusions théoriques, on peut dire :

La direction de l'orientation d'un film métallique condensé ne dépend que du type du réseau cristallin. Pour tous les métaux cristallisant en système cubique à faces centrées, une orientation autour de l'axe [110] est prévue. Pour les métaux du type cubique à corps centré, par contre, une orientation autour de l'axe [111] semble la plus probable.

Dans le tableau II, ces conclusions sont comparées avec ce que nous avons pu trouver comme résultats

(*) Il est possible que ce deuxième résultat soit limité dans le sens de Stranski et Kaischew (9) qui sont d'avis que toutes les arêtes et tous les angles sont, en vérité, arrondis, de sorte que quelques atomes des autres faces cristallographiques font partie de la surface. Cet effet est cependant toujours négligeable vis à vis des dimensions des plans stables sur la surface.

Tableau II

Métal	Orientation		
	prévue	trouvée	Auteur
Nickel	[110]	[110]	Beeck (1)
Palladium	[110]	[110]	Beeck (5)
Platine	[110]	[110]	Beeck (5)
Cobalt	[110]	[110]	Beeck (5)
Fer	[111]	[111]	Beeck (1)
Baryum	[111]	[111]	Burgers (12)

expérimentaux publiés dans la littérature ; la théorie et les expériences sont toujours en bon accord. Même des métaux de nature chimique si différente que le fer et le baryum montrent la même orientation, puisqu'ils sont cristallisés dans le même type de réseau.

On espère que la solution de ce problème de l'orientation des films condensés ouvrira une nouvelle possibilité d'étudier les propriétés catalytiques des différentes faces cristallographiques d'un catalyseur. Dès lors, on sera capable de comparer l'activité catalytique d'une face avec ses autres propriétés physiques comme le potentiel d'extraction ou la densité des atomes et, peut-être, d'élucider quelques problèmes fondamentaux de la catalyse métallique.

Les travaux publiés dans cet article ont été effectués au « Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam ». Nous tenons à remercier MM. les Directeurs de la N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij et du laboratoire pour avoir bien voulu permettre la publication des résultats.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. Beeck, A. Wheeler et A. E. Smith. — *Phys. Rev* (1939), **55**, 601.
(2) O. Beeck. — *Advances in Catalysis*, tome II, p. 151 (New York, 1950).
(3) W. Kossel. — *Leipziger Vorträge*, 1928, p. 18.
(4) I. N. Stranski. — *Z. phys. Chem.* (1931), (B) **11**, 342.
(5) O. Beeck, A. E. Smith et A. Wheeler. — *Proc. Roy. Soc.* (1940), **A 177**, 62.
(6) H. Levinstein. — *J. Appl. Phys.* (1949), **20**, 306.
(7) R. Gomer. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 293.
(8) H. Birkenschenkel, R. Hæfer et P. Metzger. — *Acta Phys. Austriaca* (1953), **7**, 402.
(9) I. N. Stranski et R. Kraischew. — *Z. Kristallogr.* (1931), **78**, 373.
(10) I. N. Stranski et R. Kaischew. — *Phys. Chem.* (1934), **B 26**, 312.
(11) I. N. Stranski. — *Disc. Faraday Soc.* (1949), **5**, 13.
(12) W. G. Burgers et J. J. A. Ploos van Amstel. — *Physica* (1936), **III**, 1057.

DISCUSSION

M. Turkevich. — Je voudrais faire quelques commentaires au sujet de cette communication.

Tout d'abord, je suis intéressé par la résolution obtenue dans les micrographies électroniques et voudrais demander si l'absence de différence entre les figures à — 78° et celles à 20° C est due à une recristallisation à la surface pendant le transport de l'évaporateur à l'appareil à diffraction d'électrons.

Je voudrais, en second lieu, demander si les photographies de diffraction d'électrons obtenues peuvent s'expliquer de la façon suivante. On obtient des figures avec anneaux continus pour une très faible épaisseur de film parce que le film est très *lisse (very smooth)* et composé de très petits cristaux. Au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente, de plus grands cristallites de nickel émergent de la surface et les électrons se trouvent diffractés par leurs *plans orientés.*

Je voudrais enfin mentionner un travail de M. Paul Till, en cours à Princeton. Nous évaporons des métaux dans de grands récipients en forme de cloches, de 18 pouces de diamètre et 30 pouces de haut, où le vide est poussé jusqu'à 10^{-5} mm. La source de métal est un petit fil en spirale chauffé. Le métal est reçu sur la membrane en collodion du microscope électronique à des distances variables de la source. Pour un vide de 10^{-2} mm de mercure, on observe, pour la plupart des métaux, une fine granulation de 20 à 30 Å environ. Nous introduisons alors dans la chambre de l'hélium sous des pressions variables. On réduit ainsi le libre parcours moyen du métal et l'on observe, dans la phase gazeuse, deux processus de croissance des atomes en particules et l'association de ces particules agrégats constituant un « brouillard » *(smoke).* Il y a disparition brusque du fin dépôt dû au transport de métal de la source au lieu de réception. Si les particules, qui sont de forme plate, rencontrent la surface de réception avant de s'agglomérer dans la phase gazeuse, nous obtenons alors un film orienté, qui dépend de la vitesse d'évaporation, de la distance de la source au collecteur et de la pression du gaz inerte. Autrement, il y a formation d'un « brouillard ».

M. Sachtler. — 1) Des expériences de contrôle, effectuées sur des films de nickel immédiatement recouverts d'une réplique de silice sans admission intermédiaire d'air, montrent que, dans le cas considéré, il ne semble pas y avoir eu de recristallisation notable.

2) Les photomicrographies communiquées suggèrent l'existence de crêtes orientées et semblent en excellent accord avec le mécanisme proposé par nous pour la croissance de films orientés.

3) La conclusion principale de notre mémoire, en ce qui concerne la nature cristallographique des surfaces de films obtenus sous vide élevé, est la suivante : après que les cristallites ont atteint leur forme finale, des films orientés montrent les mêmes faces cristallographiques que des films non orientés. Par suite, le phénomène d'orientation, au sens propre du terme, ne peut être responsable de la différence d'activité catalytique observée par Beeck pour les films obtenus sous vide élevé et pour les films obtenus par évaporation de gaz. En conséquence, la présence du gaz pendant l'évaporation du métal doit être considérée comme la cause véritable des différentes activités des films obtenus par Beeck. Nos propres observations sur des films déposés en atmosphère d'argon confirment le point de vue que ces films ont une texture différente de celle des films obtenus sous vide poussé et présentent généralement des cristallites plus petits. Nous remercions M. le Professeur Turkevich de sa communication qui apporte la preuve directe que la présence d'un gaz modifie essentiellement la texture du dépôt métallique quelle que soit son orientation. Un autre paramètre important, en plus de la pression du gaz, réside dans la vitesse d'évaporation, maintenue très faible dans nos expériences mais, par contre, élevée dans celles de M. Till. Une formation de cristaux de nickel dans la phase gazeuse, qui peut se produire lorsque la vitesse est élevée, semble très improbable dans nos expériences.

M. Szasz. — Je voudrais demander au Professeur Turkevich pourquoi l'introduction d'hélium, pour une vitesse déterminée d'évaporation du métal, doit produire une telle augmentation de la croissance des particules du métal dans la phase gazeuse. Si l'introduction d'hélium augmente le nombre de collisions gaz-métal, il n'est pas évident que le nombre des collisions métal-métal augmente également.

M. Turkevich. — Notre technique consistait en une évaporation rapide, le métal évaporé étant recueilli en dix endroits différents. La distance à la source au collecteur variant ainsi dans le rapport de 1 à 10. Lorsque l'on ajoute le gaz inerte, le libre parcours moyen du métal vaporisé se trouve diminué. Dans ce dispositif avec source ponctuelle, la concentration en atomes évaporés est variable ; elle est très élevée près de la source et varie comme l'inverse du carré de la distance à la source.

M. Gray. — Contrairement à ce qu'ont trouvé les auteurs, il est bien établi que les films minces de nickel sont mobiles à — 80° C. De plus, les températures attribuées aux dépôts ont peu de rapport avec la température réelle de dépôt, par suite de la médiocrité du contact thermique dans l'appareil décrit. Enfin, l'exposition de ces films à l'air (ou à la silice évaporée dans le cas de production des répliques) convertit certainement la surface du métal en oxyde. Par conséquent, l'expérience est relative à un film d'oxyde déposé sur film mince de métal (se référer aux travaux de Porratt).

M. Sachtler. — Une mobilité importante des atomes de nickel sur la surface du nickel à — 80° est en contradiction avec les observations directes de Hafer et Gourer effectuées avec le microscope à émission de champ de Müller.

2) Dans aucun de nos nombreux diagrammes de diffraction électronique, nous n'avons observé de raie de diffraction correspondant à l'oxyde de nickel, bien que nous ayons cherché avec beaucoup de soin.

3) Il y a en effet une couche d'oxyde de nickel sur la pellicule de nickel, mais elle doit être amorphe et probablement très mince, de telle sorte qu'elle ne peut agir notablement sur la forme observée des cristaux de nickel, dont la taille était généralement de plusieurs milliers d'angstroms.

M. Turkevich. — Je pense que la cause exacte de la différence entre films orientés ou non orientés n'est pas encore bien connue. Nos travaux sur le magnésium, le zinc, le fer montrent qu'il se développe dans la phase gazeuse, en présence d'un gaz inerte, de petits cristallites de forme plate qui, suivant les cas, peuvent ou non s'agglomérer en un « brouillard » avant d'être recueillis sur la surface. Quand ils ne s'agglomèrent pas avant de frapper la surface, nous obtenons un film orienté.

M. Bond. — Je voudrais demander aux auteurs à quoi ils attribuent la différence d'activité entre les films évaporés sous vide élevé et ceux obtenus dans un gaz, si ce n'est à une exposition préférentielle de certaines faces cristallines.

M. Sachtler. — Nos micrographies électroniques de films obtenus par évaporation dans l'argon montrent que, dans ce cas, la dimension du cristal est beaucoup plus petite que dans le cas de films obtenus sous vide poussé. Par conséquent, les cristaux doivent exposer aussi d'autres plans que (100) et (111) ; la théorie de Stranski et Kaischew montre que, dans les cristaux métalliques, les arêtes et sommets tendent toujours à s'arrondir par des faces d'indices de Miller plus élevés. Le pourcentage de ces faces moins stables n'est négligeable que dans des cristaux de plus grande dimension. En outre, les surfaces de films obtenus par évaporation en atmosphère gazeuse révèlent toujours un plus haut degré de désordre que les surfaces des films obtenus sous vide poussé.

INFLUENCE D'ATOMES ÉTRANGERS SUR LES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET LA STRUCTURE SUPERFICIELLE DE CERTAINES FACES D'UN MONOCRISTAL DE CUIVRE (1)

Par Allan T. GWATHMEY et Robert E. CUNNINGHAM (2)

SOMMAIRE

La réaction catalytique de l'hydrogène et de l'oxygène s'effectuant sur de gros cristaux de cuivre a pour conséquence le réarrangement de la surface produisant des facettes définies, parallèles à des plans déterminés. Il se forme, sous certaines conditions, du cuivre pulvérulent dont la quantité est fonction de la face cristallographique. En utilisant un cristal de cuivre ayant la forme d'une sphère, de telle sorte que toutes les faces possibles soient exposées en certains points sur la surface, les auteurs avaient déjà observé que le réarrangement était fortement influencé par la présence de petites quantités de corps étrangers tels que l'argent, le zinc et l'oxyde de chrome.

Au cours des présentes recherches, les auteurs ont mesuré les vitesses de la réaction catalysée sur des faces isolées du cristal à l'aide d'échantillons ayant des surfaces taillées parallèlement aux plans cristallins principaux. De petites quantités d'atomes étrangers étaient déposées par vaporisation sur les surfaces. Le type de facettes formées par le réarrangement, la vitesse de la réaction catalysée sur les différentes faces et la formation de cuivre pulvérulent ont été fortement influencés par la présence des atomes étrangers sur les surfaces.

Introduction.

La réaction de l'hydrogène et de l'oxygène catalysée sur un monocristal de cuivre produit un réarrangement régulier et reproductible de la surface sur laquelle se forment des facettes d'orientation cristallographique définie ([3]).

Sous certaines conditions et après de longues durées, la surface se recouvre de poudre de cuivre faiblement liée ([4]). En présence de très petites quantités de certains métaux ou d'oxydes métalliques tels que l'argent, le zinc et l'oxyde chromique sur les surfaces d'un monocristal de cuivre, le réarrangement qui se produit durant la catalyse est nettement différent ([5]). Le but de cet article est de décrire les variations que ces corps apportent aux propriétés catalytiques et aux structures superficielles de faces planes de monocristaux de cuivre.

Méthode expérimentale.

Préparation de la surface cristalline. — Deux sphères monocristallines de cuivre dont les plans taillés parallèlement aux faces (100) et (111) dans la première, et parallèlement aux faces (110), (311) et (221) dans la seconde, ont été préparées selon la méthode antérieurement décrite ([3], [6]). Ces faces ont été traitées en frottant avec de l'alumine lavée 20 minutes par lévigation sur un tissu à polir humide ; ce traitement était suivi par un polissage électrolytique, et des rinçages successifs à l'eau distillée, à l'acide phosphorique à 10 % et enfin pendant cinq minutes dans un courant d'eau distillée. Le cristal a été séché à l'aide d'un tissu doux et chauffé toute une nuit dans une atmosphère d'hydrogène à 500° C, de façon à réduire tout oxyde et aider à la disparition de toute tension résiduelle due au polissage mécanique. Le cristal a été alors refroidi à l'ambiante et le solide étranger déposé sur la surface. Argent et zinc furent ajoutés par vaporisation sous vide, à partir de fils de platine. L'oxyde de chrome a été ajouté en immergeant le cristal pendant une minute dans une solution molaire et en retirant l'excès de ce corps avec un tissu doux. Le cristal a été alors séché en atmosphère d'hydrogène pendant une heure, à 350° C dans le cas d'apport des métaux, ou à 500° C dans le cas d'apport d'oxyde de chrome. Il était nécessaire d'utiliser une température plus basse dans le cas des métaux pour éviter leur diffusion à l'intérieur du cristal. C'est pour le même motif que les métaux furent apportés sur chaque face juste avant son emploi comme catalyseur, et non déposés simultanément sur toutes les faces.

Mesures des vitesses de réaction. — La figure 1 représente l'appareil dans lequel furent réalisées les réactions de catalyse. Le cristal reposait sur un tube de verre qui avait été évasé et rodé de façon à former un joint presque étanche aux gaz. Le mélange gazeux réagissant était alors introduit par un tube plus étroit, coaxial au premier, et après avoir léché la surface du cristal, était évacué du système comme l'indique la figure. La jacquette externe du réacteur était reliée à un tube d'amenée d'hydrogène. De cette façon, l'aire de la réaction était limitée à un cercle de 17,5 mm. de diamètre sur la face inférieure du cristal.

La réaction commençait par l'admission d'oxygène au courant d'hydrogène dans lequel le cristal avait été chauffé. Les gaz réagissants étaient de l'hydrogène et de l'oxygène du commerce, purifiés. On a utilisé un débit de 40 cm³ par minute d'un mélange à 5 %

d'oxygène et 95 % d'hydrogène. Le produit était mesuré soit en observant la condensation d'eau sur un miroir d'argent poli pour déterminer le point de rosée, soit en le recueillant sur du perchlorate de magnésium anhydre. La première méthode a été employée chaque fois que le point de rosée n'était pas trop bas, car les variations de la quantité d'eau

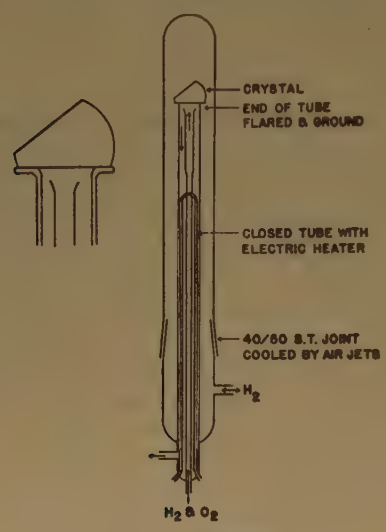


Fig. 1. — Appareil.

produite peuvent être suivies plus rapidement. La réaction était effectuée pendant une vingtaine d'heures au bout desquelles l'oxygène était arrêté et le cristal refroidi dans une atmosphère d'hydrogène.

Les surfaces étaient, après réaction, examinées à l'aide d'un microscope et d'un goniomètre optique à deux alidades.

Résultats.

Les figures 2 *a* à 2 *c* montrent l'aspect microscopique des faces après leur catalyse de la réaction à 400° C, en absence d'apport de substances étrangères. Toutes les surfaces, à l'exception de la face (111) ont été notablement dépolies. La structure des surfaces est cohérente avec la symétrie de la face originale. Les points noirs sur le cliché de la face (110) sont dus à des formations arborescentes de cuivre pulvérulent s'élevant très au-dessus de la surface initiale. Les activités catalytiques de chacune de ces faces sont données, en fonction du temps, figure 3. Les variations en fonction du temps et la variation avec la face cristallographique ne sont pas simplement dues aux changements de l'aire superficielle mais aussi à l'espèce de face cristallographique que le réarrangement a produite. En fait, on avait précédemment montré (³) qu'à 400° C, la face polie (111) du cuivre était deux fois aussi efficace dans la catalyse de la réaction que la face dépolie (100), lorsque l'on utilisait initialement la même aire de chacune d'elles. Comme le type de face exposée a tant d'importance pour déterminer les propriétés catalytiques de la surface, on donne, dans le tableau I, les orientations cristallographiques des faces produites à 400° C.

Des variations de température ou de composition du mélange gazeux conduisent à la formation de quelques facettes différentes de celles qui sont données ci-dessus, mais, en général, ce sont des faces à indice relativement bas qui sont formées.

On a montré antérieurement (³) que des variations dans la composition du mélange gazeux pouvaient conduire à l'inversion des activités relatives des

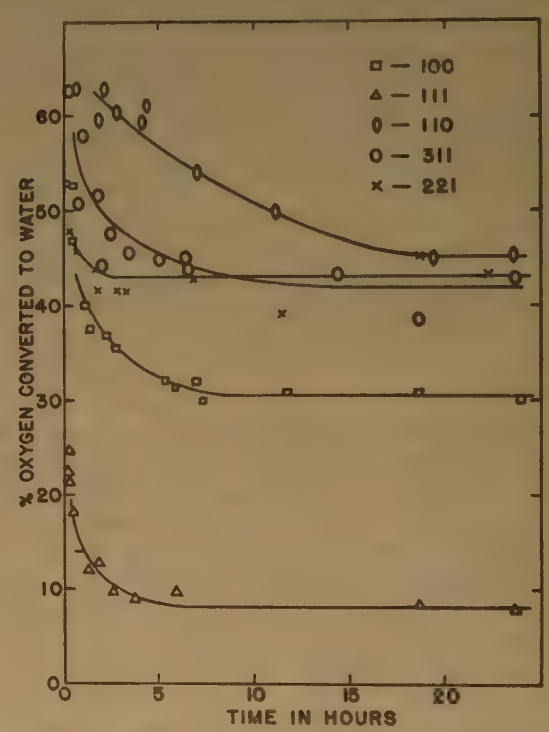


Fig. 3. — Action *catalytique du cuivre* à 400° C. Abscisses : temps en heures. Ordonnées : oxygène converti en eau.

faces (100) et (111), la face (111) étant plus active à des concentrations en oxygène inférieures à 2,5 %, et la face (100) étant la plus active pour des concentrations en oxygène comprises entre 2,5 et 20 %. Dans la présente étude nous avons trouvé que des variations de température pouvaient amener des inversions analogues dans les activités relatives des faces. Ainsi, par exemple, la face (221) est, à 400° C et pour une concentration en oxygène de 5 %, parmi

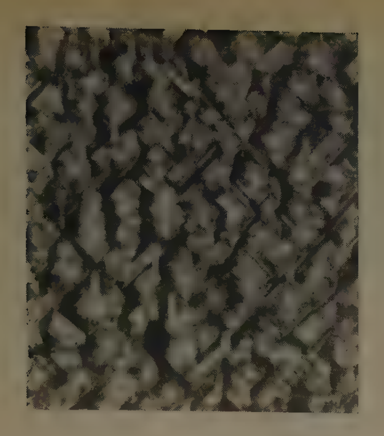


Fig. 2 a face (100).

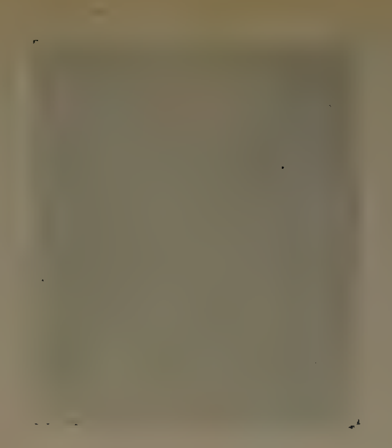


Fig. 2 b face (111).



Fig. 2 c face (110).

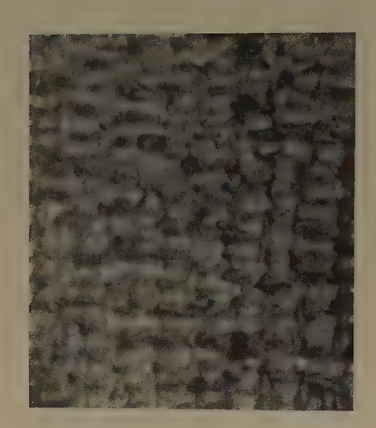


Fig. 2 d face (311).



Fig. 2 e face (221).

Fig. 2. — Surfaces *produites par la catalyse de la réaction* à 400°. Grossissement : 1.050.

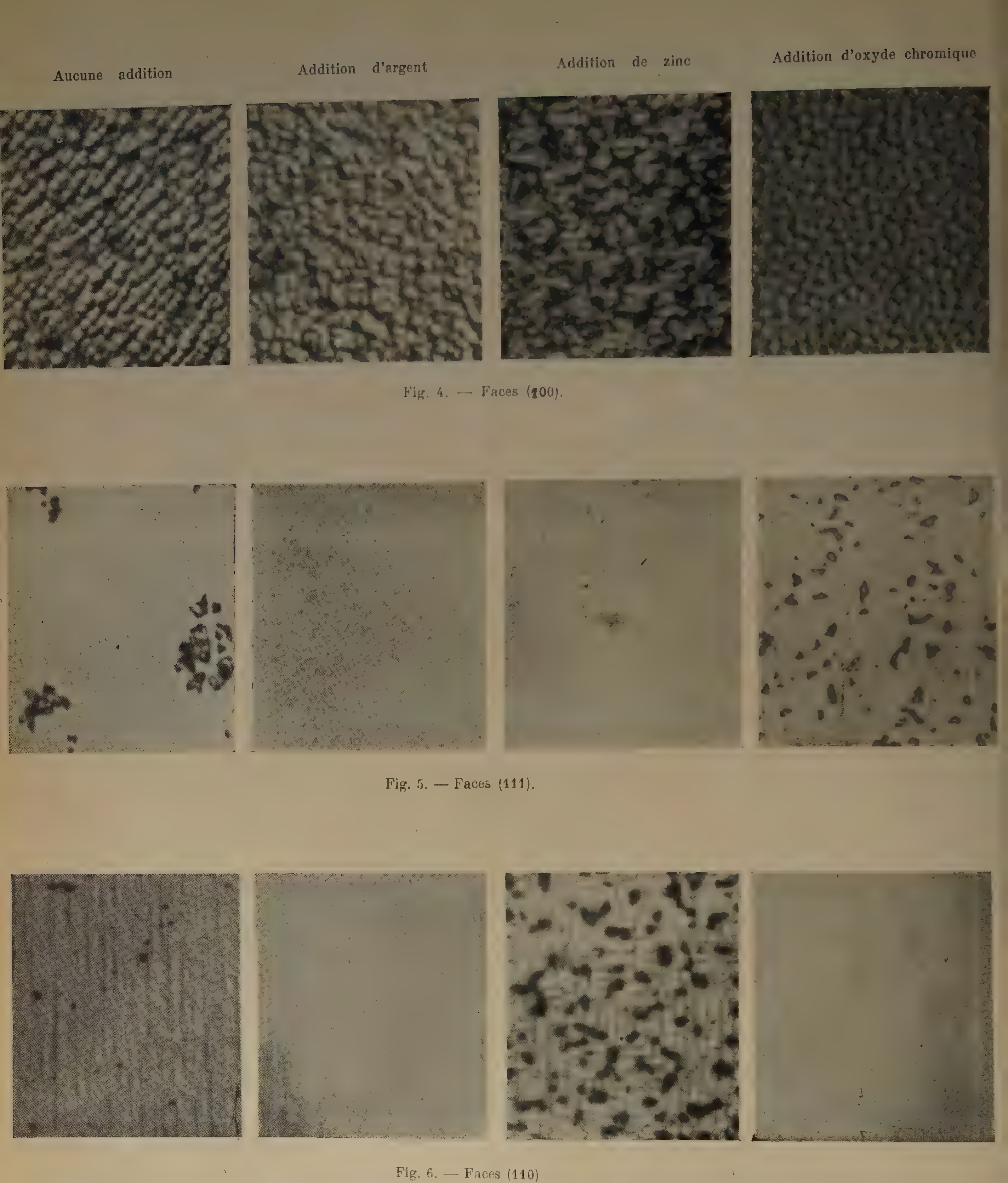


Fig. 4. — Faces (100).

Fig. 5. — Faces (111).

Fig. 6. — Faces (110)

Fig. 4 à 6. — Surfaces produites en présence d'additions étrangères par la catalyse de la réaction à 350° (5 % de O_2 pendant 20 heures)

Grossissement : 1.000

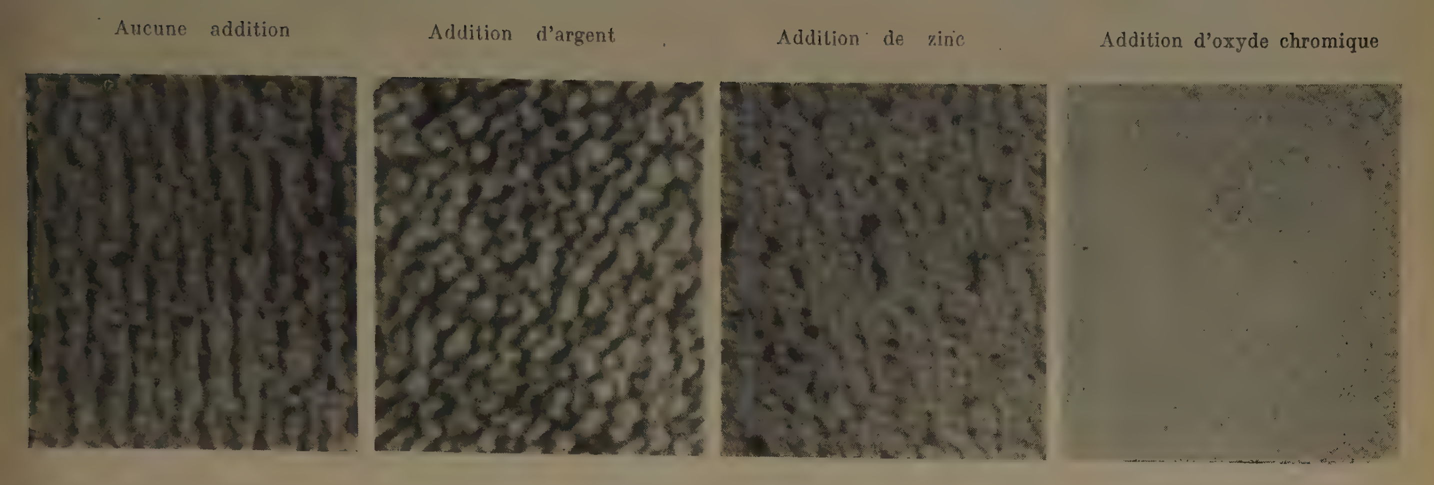


Fig. 7. — Faces (311).

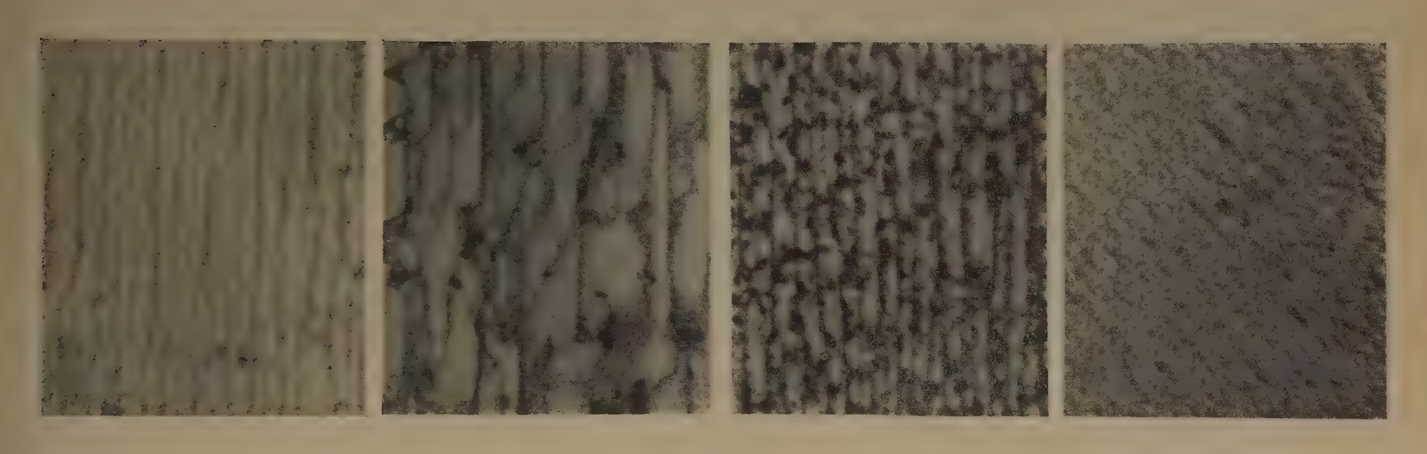


Fig. 8. — Faces (221).

Fig. 7 et 8. — Surfaces produites en présence d'additions étrangères par la catalyse de la réaction à 350° (5 % de O_2 pendant 20 heures).

Grossisssment : 1.000

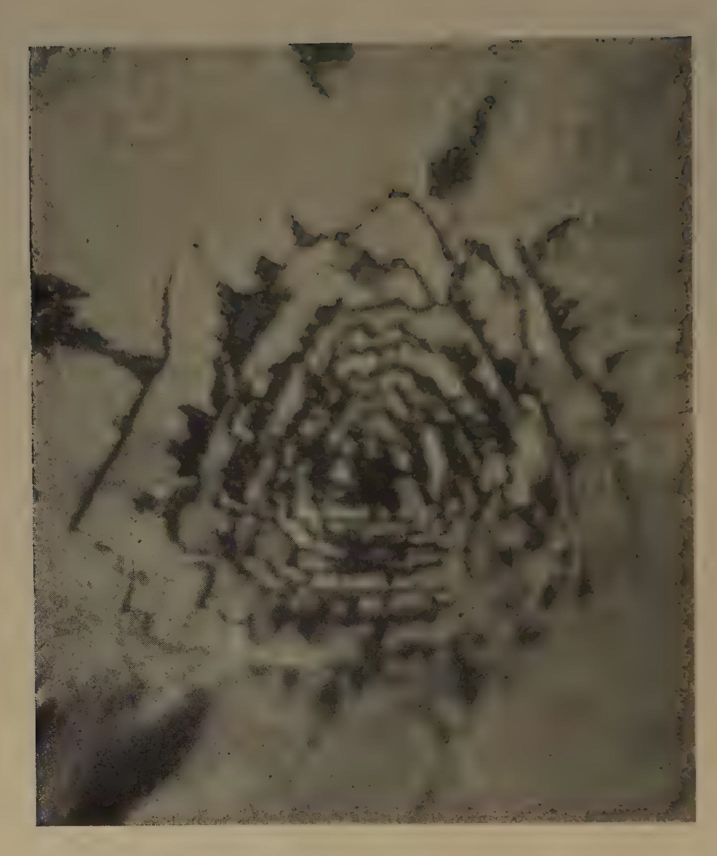


Fig. 14. — Figure produite au voisinage d'un pôle (111) au cours d'une réaction de trois jours à 400° C. Rapport hydrogène-oxygène = 4/1. Grossissement : 800.

les plus actives des faces étudiées. Au-dessous de 350° C et pour la même concentration en oxygène, la face (221) est bien moins active que les faces (100), (110) et (311).

Avec l'apport de solides étrangers sur la surface, les aspects des surfaces, les activités catalytiques et certaines des facettes formées sont changés. Les figures 4 à 8 montrent l'aspect des faces du cuivre après réaction à 350° C au bout d'environ 20 heures. On donne, pour chaque face, les clichés dans les cas suivants : sans additions, avec une couche d'argent de 10 Å, avec une couche de zinc de 20 Å et avec une petite quantité d'oxyde chromique apportée avant la réaction. L'aspect de ces faces, sans apport de solide, était très différent de celles qui se forment à 400° C. Pour permettre la comparaison, nous avons groupé les clichés de chaque face, à cette température (350° C), le grossissement étant, dans tous les cas, de 1.000. Les figures 9 à 13 donnent en fonction du temps le report des activités catalytiques de ces mêmes faces, les aires de départ étant les mêmes pour tous les cas. En général les données pour chaque face et chaque condition d'expériences proviennent de deux séries de mesures complètement indépendantes. Les écarts entre les deux séries sont plus grands qu'à l'intérieur de chacune des séries. Le tableau II donne les facettes formées. L'aspect microscopique des surfaces et les différences des facettes par addition de petites quantités de solides étrangers, telles qu'elles sont données tableau II, indiquent que les surfaces sont très différentes de celles du cuivre pur. Etant donné l'anisotropie superficielle des cristaux métalliques en ce qui concerne les réactions chimiques [7], la variation dans l'activité catalytique avec ces corps ajoutés n'est pas surprenante. L'action de l'argent semble être, en général, de favoriser la formation de facettes (111) et (311), bien que son action sur la face (110), qui ne se réar-

TABLEAU I

Facettes produites sur les surfaces à 400° C telles qu'elles sont indiquées par les directions de la lumière réfléchie. Les résultats sont donnés dans l'ordre décroissant de *brillance* pour une face donnée.

Face	*Facettes produites, telles que l'iudiquent les réflexions* (*)
(100)	101, 110, $10\bar{1}$, $1\bar{1}0$.
(111)	Non transformée.
(110)	Réflexions brillantes de la zone s'étendant de 210 à 120. Maxima voisins de 210 et 120.
(311)	111.
	201, 210.
	113, 131 et $20\bar{1}$, $2\bar{1}0$: réflexions faibles.
221	111.
	$11\bar{1}$: réflexion très faible.

(*) Les réflexions sont données par les indices complets de MILLER pour éviter toute ambiguïté. Par exemple, les 120, $20\bar{1}$, $2\bar{1}0$ et 102 sont équidistantes de la face 311. Deux d'entre elles correspondent à une structure superficielle différente des autres. La comparaison avec une projection cubique de référence, telle que celle qui est donnée à la page 37 de BARRETT : *Structure of Metals*, 2e éd., Mc Graw-Hill Book C° (1952) est très commode pour se rendre compte des relations de ces facettes l'une avec l'autre et avec la face initiale.

TABLEAU II

Facettes produites sur les surfaces à 350° C, telles qu'elles sont indiquées par les directions de la lumière réfléchie. Les résultats sont donnés, pour chaque cas, dans l'ordre des brillances décroissantes.

Face	*Substance ajoutée*	*Facettes produites telles que l'indiquent les réflexions*
(100)	Aucune	101, 110, $10\bar{1}$. $1\bar{1}0$.
	Argent	111, $1\bar{1}1$, $11\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}1$, $1\bar{1}\bar{1}$.
	Zinc	réflexions très brillantes avec des maxima à 301, 310, 301 et 310.
	Oxyde chromique	réflexions brillantes jusqu'à 30° avec la normale à la face. Faibles maxima au voisinage de 701, 710, $70\bar{1}$, $7\bar{1}0$.
(111)		aucune transformation, en aucun cas.
(110)	Aucune	réflexions d'à peu près même brillance pour deux zones l'une avec des maxima de réflexion à 111 et $11\bar{1}$, l'autre à 210 et 120.
	Argent	la plus grande partie de la surface ne se réarrange pas. Une rayure ou autre imperfection de surface conduit à des facettes donnant les réflexions 111 et $11\bar{1}$.
	Zinc	zone comprenant et ayant des maxima à 111 et $11\bar{1}$.
		réflexions plus faibles de la zone comprenant 010 et 100.
	Oxyde chromique	pas de réflexions spécifiques.
311	Aucune	111.
		210, 201.
	Argent	111.
		$1\bar{1}1$, $11\bar{1}$.
		$3\bar{1}\bar{1}$: très faibles réflexions.
	Zinc	310, 301.
		611, maximum sur une zone s'étendant de 100 à 311.
		211 : réflexion faible.
	Oxyde chromique	pas de réflexions spécifiques.
221	Aucune	111.
		$11\bar{1}$: réflexion de grand angle solide
	Argent	111, maximum sur une zone s'étendant de 221 au voisinage de 112.
		$11\bar{3}$, voisine $\bar{1}\bar{1}3$ (incidence rasante)
		113.
		$\bar{1}11$, $1\bar{1}1$.
	Zinc	110.
		111, et zone vers 001.
		faces d'indices élevés vers $20\bar{1}$ et $02\bar{1}$.
	Oxyde chromique	diffusion générale de la lumière. Réflexion un peu plus forte dans la direction 111.

range pas, soit en opposition flagrante avec cette généralisation. Les grandes différences dans l'aspect de ces surfaces sont encore plus remarquables, car l'argent et le cuivre forment des solutions solides. Aussi peut-on s'attendre à ce que la plus grande partie de l'argent (seulement environ 4 couches monoatomiques initialement) ne se trouve plus à la surface une fois que le réarrangement a commencé. Néanmoins, la petite quantité restée a été capable de commander les propriétés superficielles comme d'altérer le pouvoir catalytique et le type de facettes produites par le réarrangement.

Comme pour l'argent, il est probable qu'une grande quantité de zinc apportée à la surface n'y reste pas. Quelques expériences initiales, au cours desquelles le zinc était ajouté avant que le cristal ne fût chauffé dans l'hydrogène à 500° C, n'ont montré aucune action du zinc, ce qui indique que celui-ci avait diffusé dans le cristal. Dans les dernières expériences, au cours desquelles le zinc a été apporté sur l'échantillon qui avait été chauffé toute une nuit dans l'hydrogène, la quantité de zinc qui demeure sur la surface est capable de produire des transformations majeures de la surface catalytique. En dehors du changement de certaines des facettes qui sont produites, la présence de zinc provoque la formation de cuivre pulvérulent sur toutes les faces à l'exception de la face (111). Comme on le verra ultérieurement, la formation de cette poudre peut impliquer une croissance cristalline par dislocations. La présence de zinc, probablement sous forme d'oxyde, peut avoir servi à empêcher la croissance cristalline régulière que le réarrangement semble impliquer et, par amorçage de dislocations, elle peut avoir provoqué la formation de cuivre pulvérulent. L'examen de cette poudre révèle la présence de facettes triangulaires, ce qui montre qu'une partie, au moins, de la poudre possède des faces cristallines définies, dont l'une est la face (111).

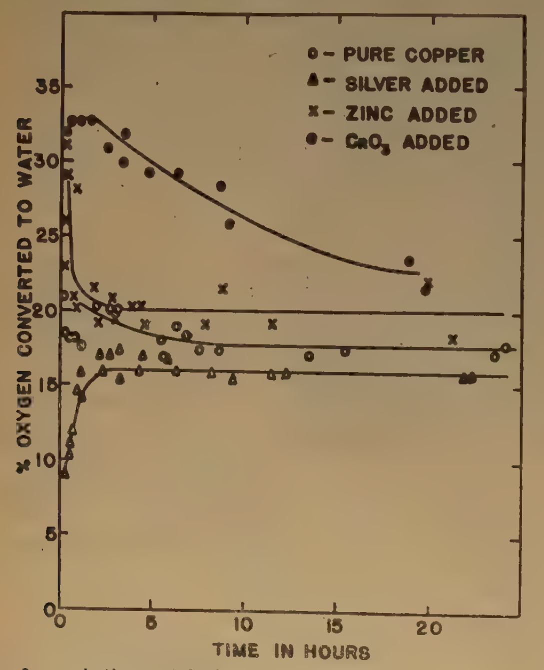


Fig. 9. — Action catalytique du cuivre à 350° C : face (100).

L'addition d'oxyde chromique à la surface peut avoir entraîné la formation de composés de cuivre et de chrome. Les variations d'activité des surfaces en fonction du temps indiquent que le phénomène de réarrangement est très important et que l'activité catalytique n'est pas due aux seuls composés du chrome. Dans les essais publiés antérieurement ([5]), on a trouvé que, sous certaines conditions, l'addition d'oxyde chromique amorçait la formation de cuivre en poudre, peut-être de la même manière que le zinc.

Une structure superficielle intéressante qui a été observée lors de l'étude du réarrangement de sphères de cuivre par la réaction de l'hydrogène sur l'oxygène, à 400° C, lorsque le mélange de ces gaz dans le rapport de 4 à 1, passait sur la surface pendant plusieurs jours, est donnée figure 14. Les dimensions de cette structure, qui se produit sur l'aire polie d'un des pôles (111), sont d'environ 0,1 mm en travers et d'environ 0,02 mm en hauteur. On a trouvé que de telles figures peuvent être produites volontairement sur la surface d'une sphère par polissage électrolytique du cristal, à une densité de courant élevée de façon à amorcer le piquage de la surface. Ces creux seraient alors remplis au cours de la catalyse de la réaction et ce remplissage continuerait au-dessus de la surface initiale.

Dix-sept figures reconnaissables de ce type ont été produites sur une sphère de cuivre de 5/8 inch. (# 15,87 mm). Quatre présentent à leur sommet des excroissances arborescentes de cuivre pulvérulent s'élevant à 0,035 mm au-dessus de la surface initiale. Ce phénomène est caractéristique de l'état de surface du cristal et apporte également une preuve relativement à la formation de poudre.

Discussion.

Ces résultats montrent que la petite quantité de métal ou d'oxyde métallique ajoutée à la surface ou bien commande le réarrangement pour produire certaines facettes d'orientation différente de celles qui se forment sur les surfaces de cuivre pur, ou bien induisent la formation de poudre de cuivre sur les surfaces, ou bien les deux. Le changement de type de surface et la présence de solides étrangers condui-

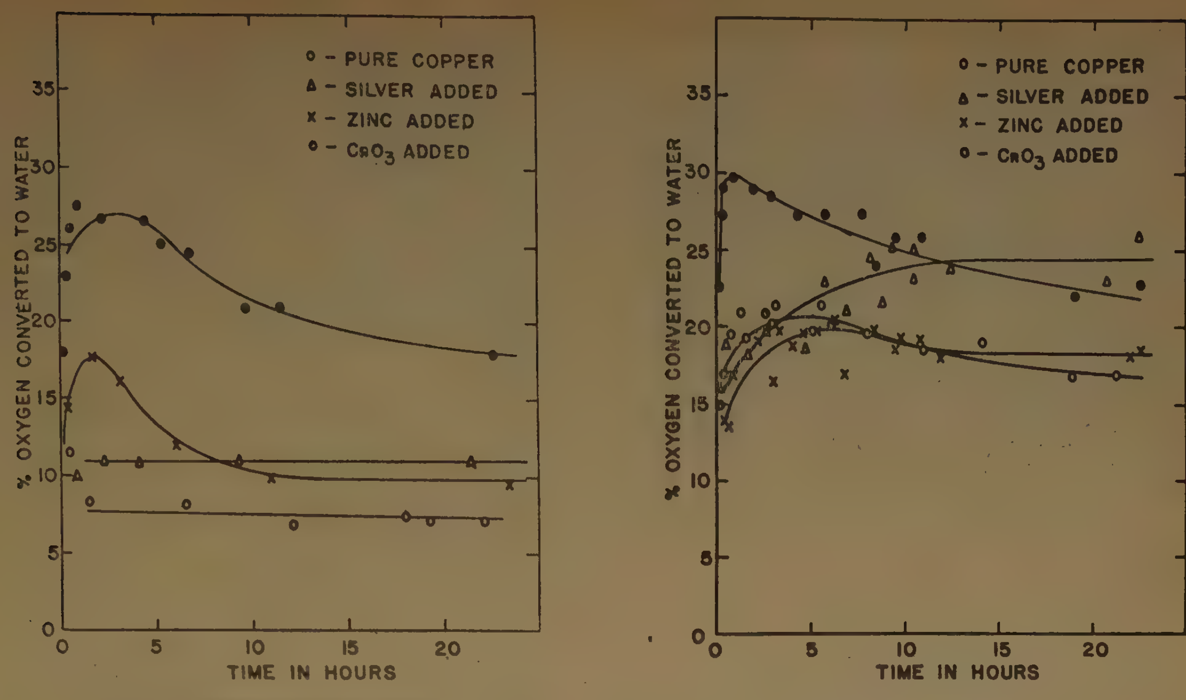


Fig. 10. — Action catalytique du cuivre à 350° C : face (111).

Fig. 12. — Action catalytique du cuivre à 350° C : face (311).

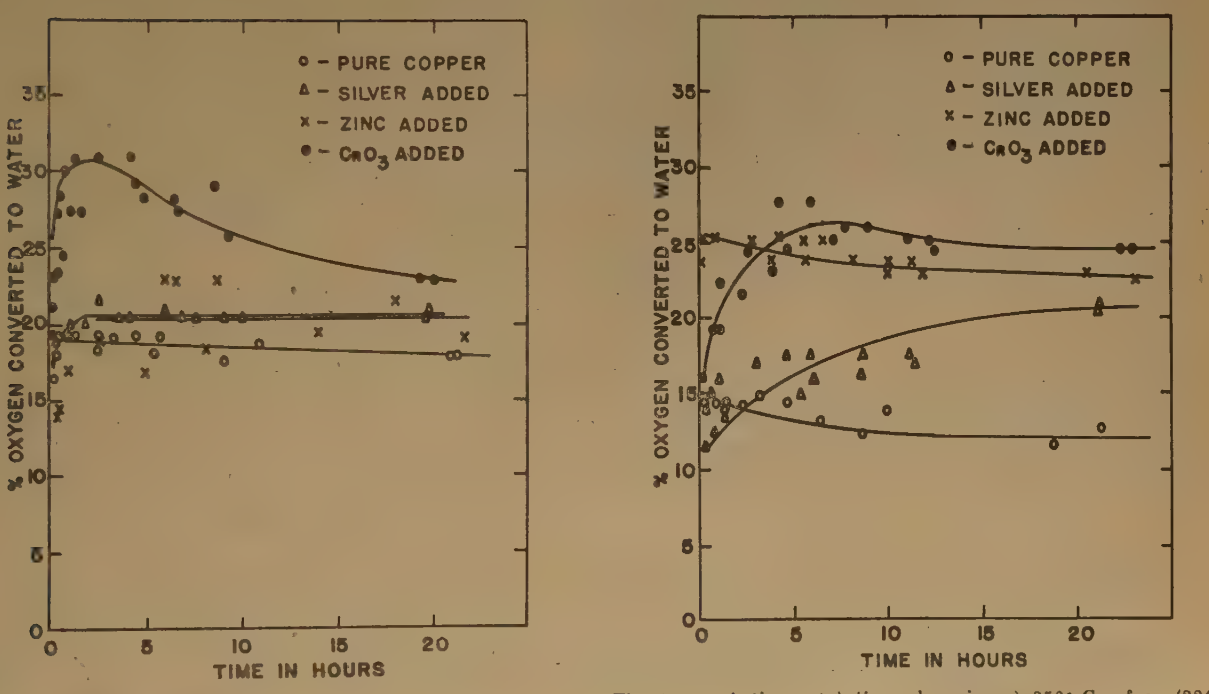


Fig. 11. — Action catalytique du cuivre à 350° C : face (110).

Fig. 13. — Action catalytique du cuivre à 350° C : face (221)

sent à des changements dans les propriétés catalytiques des surfaces.

Des résultats publiés antérieurement ([3]) et la présente étude indiquent que la nature des surfaces formées par réarrangement et les propriétés catalytiques de ces surfaces dépendent des conditions d'expérience telles que la température et la composition du mélange gazeux. Les résultats dépendent, en outre, de la forme exacte du réacteur, car celle-ci affecte la manière dont les gaz et la surface sont mis au contact. Cependant les résultats de l'étude présente donnent des valeurs acceptables pour les propriétés de ces surfaces et indiquent les types d'effets que l'on peut rencontrer, mais ne sauraient être considérés comme des caractéristiques absolues des surfaces tant que l'on ne tient pas compte de ces nombreux facteurs. Il y a lieu d'attacher de l'importance aux vitesses relatives et aux structures de surface car toutes les faces ont subi des traitements semblables.

On s'est servi, dans cet article, du terme « réarrangement » pour décrire le dépolissage de la surface lorsque le métal est utilisé comme catalyseur, généralement avec la formation de facettes parallèles à certaines faces cristallographiques. Le phénomène de réarrangement est d'une importance manifeste lorsqu'on considère le caractère d'une surface catalytique. Comme les réarrangements produits sur des sphères dans un large domaine de conditions expérimentales ont montré que les détails des réseaux formés dépendent de la température exacte et de la composition des gaz utilisés, les facettes formées ne sont pas, probablement, reliées à la forme d'équilibre du métal en contact avec sa propre vapeur, mais dépendent plutôt de la matière adsorbée. Comme c'est un petit nombre des atomes de métal ou de molécules d'oxyde apportées qui fait varier les caractéristiques d'adsorption de la surface, ce sont eux qui doivent également commander la surface produite par le réarrangement, et par conséquent produire les variations des propriétés catalytiques qui sont hors de proportion avec les quantités ajoutées. Dans une réaction qui conduit à un réarrangement, le catalyseur préparera sa propre surface, et la structure superficielle dépendra de la composition du catalyseur, de la composition du mélange gazeux réagissant et des conditions de réaction. Dans certaines limites, elle sera indépendante de l'état physique initial de la substance du catalyseur.

On doit considérer le réarrangement comme un cas particulier de croissance cristalline. L'existence du phénomène de réarrangement indique un état de surface où un grand nombre d'atomes sont libres de se mouvoir sur la surface. Il semble raisonnable que les forces d'adsorption et l'énergie de la réaction puissent produire un état de surface dans lequel certains atomes métalliques ne se trouvent plus dans leurs positions normales, mais occupent des positions au-dessus des surfaces de densité maximum du métal. De tels atomes adsorbés ne peuvent échanger que quelques liaisons avec la surface et ont à diffuser vers des positions plus favorables, ou à s'évaporer, ou à s'agglomérer, pour accroître leur stabilité. On a suggéré ([3]) que l'adsorption d'un gaz seul peut produire une rugosité atomique de la surface qui permettra aux atomes métalliques de s'adsorber sur la surface avec, seulement, un faible accroissement d'énergie.

La croissance de surface que montre la figure 14 indique l'amplitude de la diffusion des atomes sur la surface et présente également de l'intérêt en ce qui concerne la formation de cuivre pulvérulent. On a établi que des structures de ce type ont été amorcées par des piqûres sur la surface. Si ces piqûres ont été remplies par la croissance du cristal sans formation d'irrégularités dans le réseau cristallin, leur croissance aurait dû être stoppée lorsque le niveau de la surface initiale a été atteint. Le fait que la croissance a continué au-dessus de la surface initiale révèle la formation de dislocations soit par mâclage du métal en croissance, soit par distorsion du réseau par inclusion d'une partie du gaz adsorbé. La formation de cuivre pulvérulent au sommet de beaucoup de ces figures peut indiquer que leur croissance est également due à un mécanisme de dislocations. Il faut s'attendre à ce que la croissance de toute structure fournissant un apport continuel de positions favorables à l'addition d'atomes soit due aux conditions de surface décrites ci-dessus. Il y a lieu de souligner que la catalyse de la réaction s'accompagnait toujours de la vaporisation de petites quantités de cuivre sur les parois du tube à réaction, ce qui indique que le nombre d'atomes métalliques adsorbés à la surface est supérieur à celui qui existe, lors de l'équilibre avec le métal, en l'absence de la réaction.

L'action de l'argent sur le réarrangement de la surface de cuivre est une action de changement dans l'orientation des facettes produites. Comme l'oxyde d'argent est aisément réduit et que le cuivre et l'argent forment des solutions solides, on peut s'attendre à ce que le réarrangement se soit déroulé sans interférence. La modification dans le type de facettes produites a été suffisante pour provoquer des variations appréciables dans les propriétés catalytiques de certaines de ces surfaces.

Il est probable que le zinc ajouté à la surface était présent sous forme d'oxyde de zinc et que l'oxyde chromique apporté était présent sous forme de composés de cuivre et de chrome durant la réaction. L'une ou l'autre de ces substances peut avoir une

action sur la croissance régulière du cristal, de telle sorte que, en dehors de son influence sur le type de facettes formées, on puisse s'attendre à ce que l'une d'entre elles conduise à la formation de dislocations dans le réseau cristallin et provoque une augmentation de production de poudre. Les clichés montrent que cela a été le cas avec le zinc, sur toutes les faces, à l'exception de la face (111) qui ne se réarrange pas. Sous certaines conditions, une formation exceptionnellement rapide de poudre se manifeste aussi dans le cas de l'oxyde de chrome ([5]). Dans les séries actuelles d'expériences, la présence de chrome semble retarder le réarrangement, probablement dû à l'activité catalytique des composés du chrome eux-mêmes.

Ces expériences indiquent différentes voies selon lesquelles de petites quantités de substances ajoutées peuvent agir pour modifier les caractéristiques des corps catalyseurs. En dehors de leur propre activité catalytique, en changeant les caractéristiques d'adsorption de la surface, elles peuvent favoriser la formation de facettes parallèles à certaines faces cristallines, changeant ainsi les propriétés catalytiques de la surface. En outre, certains solides étrangers peuvent favoriser la formation de poudre métallique et, de cette façon, maintenir une forte aire superficielle dans des conditions qui, d'ordinaire, conduisent au frittage de la masse du catalyseur ce qui entraîne une diminution d'aire. Ces deux facteurs doivent être importants au point de vue de l'action d'un promoteur.

Conclusion.

L'action d'atomes étrangers sur les structures superficielles produites par la réaction de l'hydrogène et de l'oxygène sur des faces planes de monocristaux de cuivre et les variations qui en résultent dans l'activité catalytique de ces faces, ont été décrites. Ces corps peuvent influencer la recroissance de la surface soit en favorisant la formation de certaines espèces de faces cristallographiques, soit en provoquant la formation de cuivre pulvérulent à la surface. Les deux mécanismes sont, probablement, importants dans le phénomène de l'action d'un promoteur.

Le réarrangement ne provient pas de la température seule et, en fait, ces surfaces catalytiques semblent être sursaturées en atomes de cuivre adsorbés eu égard à la tension de vapeur du cuivre en l'absence de réaction. La structure finale et les propriétés catalytiques de la surface dépendent des conditions expérimentales, de la composition du catalyseur et des gaz réagissants plus que de la forme d'équilibre du cristal en contact avec sa propre vapeur.

NOTES et BIBLIOGRAPHIE

(1) Cette recherche a été subventionnée, en partie, par « The Office of Naval Research », contrat n° N.o.n.x. — 474/01, NR. 036-010.
(2) Fellow of the National Science Fondation.
(3) H. Leidheiser, Ic et A. T. Gwathmey. — *J. Am. Chem. Soc.* (1948), **70**, 1200.
(4) Cf. article sur la formation de poudre par J. B. Wagner et A. T. Gwathmey. — *J. Am. Chem. Soc.* (1954), **76**, 390.
(5) R. E. Cunningham et A. T. Gwathmey. — *J. Am. Chem. Soc.* (1954), **76**, 391.
(6) A. T. Gwathmey et A. F. Benton. — *J. Phys. Chem.* (1940), **44**, 35.
(7) Voir A. T. Gwathmey. — *Record of Chemical Progress* (1953), **14**, n° 3, 117-129 pour une étude de l'influence de la face cristallographique sur les activités chimiques de monocristaux métalliques.
(8) N. Cabrera. — Communication personnelle.

DISCUSSION

Nota. — En l'absence des auteurs, la communication a été présentée, sur leur demande, par Mme Adrienne Weil.

M. Magat — Le réarrangement de la surface dans les expériences de Gwathmey est-il dû à un effet chimique (genre corrosion) ou à un dégagement local de chaleur qui peut être assez élevé et provoquer une évaporation ou une recristallisation locale ?

S'il s'agit effectivement d'une évaporation, les figures obtenues doivent pouvoir être interprétées par les différences des chaleurs d'évaporation dans les différents plans, c'est-à-dire qu'elles doivent pouvoir se relier en dernière analyse à la vitesse de croissance de différents plans cristallins.

M. Méring. — La réponse que je propose n'est valable que dans la mesure où j'ai bien compris les textes de Gwathmey et de ses collaborateurs :

1) On n'observe pas de volatilisation de métal lorsque l'on opère en l'absence de traces d'oxygène (dans l'hydrogène pur ou dans le vide) et cela à des températures supérieures à celle de la réaction.

2) Le « réarrangement » de la surface des faces inactives n'est pas une recristallisation ; il se produit un découpage de nouvelles facettes par départ de métal. C'est donc plutôt une forme de corrosion.

Mme Weil — Il semble que la formation de facettes soient surtout à rattacher, d'après les travaux du Professeur Gwathmey, au rôle des défauts de surface qui se produisent pendant la réaction, le jeu des sites vacants (évaporation de la surface) et de l'adsorption des gaz (par arrivée directe et diffusion en surface) entraînant peut-être la création de nouvelles dislocations. Mais les auteurs restent encore très réservés sur le mécanisme exact mis en jeu.

M. Michel — Une analogie assez lointaine pourrait être recherchée dans l'apparition des figures de corrosion lors de l'attaque chimique des cristaux métalliques par certains réactifs.

M. Elston — On peut penser que l'activité d'un catalyseur est la résultante de trois facteurs principaux qui correspondent chacun à un stade différent de l'organisation de la matière.

Le plus important sans doute, provient de la structure électronique du catalyseur (bande *d*, zones de Brillouin), car de lui dépend l'échange de liaisons dans l'acte de l'adsorption chimique.

Vient ensuite, à l'échelle des atomes, le facteur géométrique, dû à la structure cristalline du catalyseur. Il semble que, pour pouvoir atteindre une activité maximum, il doive exister une correspondance géométrique entre la disposition des atomes dans un plan réticulaire et celle existant dans la molécule entrant en réaction.

Enfin, la texture propre des grains (cristallites) et la texture du catalyseur due à l'assemblage de ces grains pour former le porosite peuvent avoir une influence considérable sur la vitesse de la réaction catalysée (énergie d'activation, ordre de la réaction), ou encore jouer un rôle de sélection quand plusieurs réactions sont possibles concurremment.

Dans le cas de l'activité d'un plan réticulaire d'un cristal unique, seul le facteur géométrique semble devoir entrer en considération, du moins dans la phase initiale de la réaction, quand la surface n'a pas évolué. Or, dans le cas des réactions simples comme :

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

le facteur géométrique doit être beaucoup moins important que pour des réactions mettant en jeu le benzène ou l'éthylène par exemple. Si la distance entre les atomes du catalyseur doit néanmoins intervenir dans l'adsorption chimique, Horiuti et Hirota ont calculé que l'énergie d'activation d'adsorption de l'hydrogène pour les trois plans réticulaires principaux du nickel n'est pas très différente, de telle sorte que Beeck n'a pas voulu la faire intervenir dans l'explication de la grande activité des films orientés suivant le plan (110). On peut se demander alors à quoi l'on peut attribuer les différences observées.

ÉTUDE DES CATALYSEURS A BASE DE CUIVRE UTILISÉS DANS LA SYNTHÈSE DES MÉTHYLCHLOROSILANES

par PIERRE TRAMBOUZE et BORIS IMELIK
(Sorbonne. Laboratoire de Chimie Générale)

SOMMAIRE

Pendant la préparation de masses de contact à base de cuivre on peut observer la formation d'une phase intermétallique de silicium et cuivre. Elle apparaît au cours du traitement thermique des catalyseurs et sa formation semble être favorisée par les températures élevées.

On étudie les conditions de la formation de cette phase intermétallique : température, état de division des solides entrant en combinaison etc... Les catalyseurs dans lesquels le cuivre n'entre pas en combinaison avec le silicium ne semblent pas convenir pour la synthèse des méthylchlorosilanes : les produits de la réaction avec de tels catalyseurs sont presque exclusivement constitués de silanes, surtout si le cuivre est divisé. Une hypothèse de travail sur l'importance de la phase intermétallique pour la réaction de synthèse des méthylchlorosilanes, émise dans une publication antérieure est discutée et développée à la lumière des derniers résultats obtenus.

Introduction.

Les organohalosilanes de formule générale $R_n SiX_{4-n}$ ($0 < n < 4$) (R = radical organique ; X = halogène — notations que nous allons maintenir au cours de ce mémoire) ont fait au cours des dix dernières années l'objet de nombreux travaux. En effet, ces composés servent de produits de départ pour la fabrication des silicones.

Les réactions classiques d'obtention, telles que la condensation en présence de sodium ([1], [2], [3]) ou l'utilisation des dérivés zinciques ([4]) mises à part, les méthodes de préparation des organohalosilanes dignes d'intérêt sont les suivantes :

1. — Substitution du $SiCl_4$ au moyen des organomagnésiens ([1], [5], [6]).
2. — Synthèse directe par action de composés RX sur le silicium en présence de catalyseurs ([10]).
3. — Absorption d'un hydrocarbure non-saturé ou de CO par $SiCl_4$ ([7]) ou $HSiCl_3$ ([8], [9]).

Parmi ces méthodes nous ne retiendrons que la synthèse directe à laquelle la présente étude est consacrée.

Ce procédé de synthèse des organohalosilanes découvert simultanément et indépendamment en 1944-1945 par E. G. ROCHOW ([10]) à la General Electric Co et R. MÜLLER ([11]) à Dresden-Radebeul, consiste à mettre en contact en présence d'un catalyseur et à des températures élevées un halogénure d'alcoyle et le silicium métallique.

Ces auteurs sont probablement partis de l'idée que la réaction de l'acide chlorhydrique avec le silicium donnant les halosilanes est fortement accélérée par l'adjonction au silicium d'un métal tel que Mg, Fe, Cu, etc. ([30], [31]).

Parallèlement à la réaction :

$$Si + 2\ HX \rightarrow H_2SiX_2$$

on peut penser réaliser la réaction :

$$Si + 2\ RX \rightarrow R_2SiX_2$$

supposition vérifiée par les expériences de ROCHOW et MÜLLER.

En réalité, il ne se forme pas seulement le composé dihalogéné, mais on obtient un mélange de tous les organohalosilanes soit SiX_4, $RSiX_3$, R_2SiX_2, R_3SiX, R_4Si.

Par la suite de nombreux travaux ont été consacrés à cette réaction ; on trouve notamment des études approfondies concernant la nature du catalyseur, du radical R ainsi que celle de l'halogène X. Toutefois, nous nous bornerons ici à rappeler seulement les recherches ayant trait à la nature du catalyseur et à son influence sur le déroulement de la réaction. De plus, nous nous limiterons à l'analyse de la réaction du chlorure de méthyle et du silicium, réaction qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux. Remarquons cependant que des expériences analogues ont été faites avec des bromures, iodures et fluorures organiques ($R = CH_3$, C_2H_5, $CH_2 = CH$, C_6H_5, etc.) et que des excellentes bibliographies analytiques ont été publiées par ROCHOW ([12]), KOHLSCHÜTTER ([13]) et HUNGAR ([14]).

La plupart des expérimentateurs sont d'accord sur la nécessité d'adjoindre au silicium un métal ou un sel métallique servant de catalyseur. En effet, les expériences exécutées par exemple par ROCHOW ([10]) et plus tard par INFIESTA et AÇHON ([15]) ont permis de conclure que le rendement en l'absence de catalyseur est très faible sinon nul, et de plus, que la reproductibilité des expériences est mauvaise. L'activité de divers métaux, tels que Cu, Ni, Pt, Ag, etc. a été étudiée par ROCHOW ([16], [17]) : le cuivre s'est révélé de beaucoup le plus actif. Cependant, l'argent est un catalyseur de choix dans le cas de la synthèse des phénylchlorosilanes.

Pour incorporer le cuivre au silicium, on peut procéder de différentes manières. Il convient de remarquer que les auteurs ne précisent pas en général ces détails opératoires, qui se révèlent pourtant comme très importants. Un moyen simple consiste à mélanger le silicium avec de l'oxyde de cuivre et à réduire ensuite le mélange par l'hydrogène [18]. Dans une autre méthode, on incorpore au silicium du chlorure cuivreux : en chauffant le mélange à 265° C la réaction :

$$Cu_2Cl_2 + Si \rightarrow SiCl_4 + Cu$$

a lieu et il en résulte un mélange intime cuivre-silicium [10, 15, 19].

Mais la plupart des auteurs indiquent que les meilleurs résultats sont obtenus avec des mélanges cuivre-silicium préalablement frittés en atmosphère d'hydrogène à 1.000° C environ [10, 17, 20]. On a utilisé aussi les alliages du silicium :

— un alliage Si-Cu à 50 % de cuivre a été employé par ROCHOW [10] ;

— le ferrosilicium à 75 % de silicium par RICCOBINNI [20].

Enfin un brevet français [22] préconise l'emploi de coprécipités d'hydroxydes de cuivre et d'aluminium ou de cuivre et de magnésium comme produit de départ pour la préparation des masses de contact. L'hydroxyde double est d'abord réduit par l'hydrogène à 200-250° C, puis chauffé (toujours dans l'hydrogène) à 800° C et oxydé à l'air à 500° C ; on ajoute alors le silicium et réduit finalement le mélange à 200° C. L'alumine ou l'oxyde de magnésium qui se forme au cours de ce traitement est à l'état divisé et sert de support au catalyseur. Ces auteurs sont d'ailleurs les seuls à signaler que l'emploi d'un support est favorable.

La quantité de cuivre incorporé dans les masses de contact se situe entre 10 et 30 %. D'après les chiffres ci-dessous :

	% de cuivre dans la masse de contact			
	2,5	5	10	20
Kg. de produit par kg de CH_3Cl au début de la réaction	0,63	0,71	0,77	0,73
Kg. de produit par kg de CH_3Cl 50 % du Si ayant réagi	0,29	0,43	0,59	0,63
Kg. de produit par kg de CH_3Cl 80 % du Si ayant réagi	0,23	0,36	0,43	0,45
Kg. de produit pour 120 kg de CH_3Cl utilisé pour la totalité de la réaction	43,0	55,0	64,5	63,5

tirés d'un brevet américain [17], la proportion la plus favorable est 10 % de cuivre pour 90 % de silicium. En outre, d'après les travaux de INFIESTA et AÇHON [15] la quantité de cuivre incorporé au silicium ne semble pas influencer la composition des produits de synthèse. En effet la plupart des auteurs indiquent une formation prédominante de diméthylchlorosilanes ; un exemple typique de la répartition des produits obtenus (après que 60 % du silicium mis en œuvre a été transformé) est le suivant :

$(CH_3)HSiCl_2$: 11,8 % $SiCl_4 + (CH_3)_3SiCl$: 9,4 %
$(CH_3)SiCl_3$: 36,8 % $(CH_3)_2SiCl_2$: 42,1 % [10]

Si on compare la répartition des produits de synthèse obtenus par divers auteurs, on constate cependant des variations importantes, autant qu'on puisse en juger d'après les analyses chimiques publiées par ces chercheurs. En effet, étant donné les difficultés que présente la séparation des divers méthylchlorosilanes, de nombreux chercheurs se bornent à indiquer la quantité totale du chlore dans les produits synthétisés. De plus, la plupart des auteurs ne tiennent pas compte du silicium volatilisé sous forme de $HSiCl_3$, H_2SiCl_2 et H_3SiCl non condensables aux températures employées dans les dispositifs de condensation.

Un caractère commun à tous les catalyseurs à base de cuivre métallique signalés dans la bibliographie est leur température de travail qui est toujours voisine de 300° C, tout au moins en ce qui concerne les réactions avec les halogénures d'alcoyle. L'utilisation des halogénures aromatiques nécessite une élévation notable de cette température (400° à 500° C).

En étudiant l'influence de la température sur le déroulement de la réaction, on constate qu'elle l'accélère ; toutefois, comme l'ont montré de nombreux expérimentateurs [13, 11, 15] on a intérêt à opérer à des températures aussi basses que possible, afin d'éviter le cracking de l'halogénure, entraînant la formation d'hydrogène et de carbone. Il s'en suit d'une part, une diminution de la réactivité de la masse de contact et, d'autre part, une production de chlorosilanes ($HSiCl_3$, H_2SiCl_2, etc.) au détriment des méthylchlorosilanes. C'est pour cette raison que certains auteurs commencent la réaction à température aussi basse que possible (280 à 300° C), puis au fur et à mesure que l'activité du catalyseur diminue, ils élèvent progressivement la température jusqu'à 400° C.

Pour éviter la formation des chlorosilanes on propose la dilution de l'halogénure utilisé avec un gaz inerte tel que l'azote. Signalons aussi que l'adjonction d'hydrogène au milieu réactionnel permet d'accroître les rendements en $(CH_3)HSiCl_2$ (15 à 17 % du produit synthétisé) [24] et que l'introduction d'acide chlorhydrique gazeux ou de chlore semble

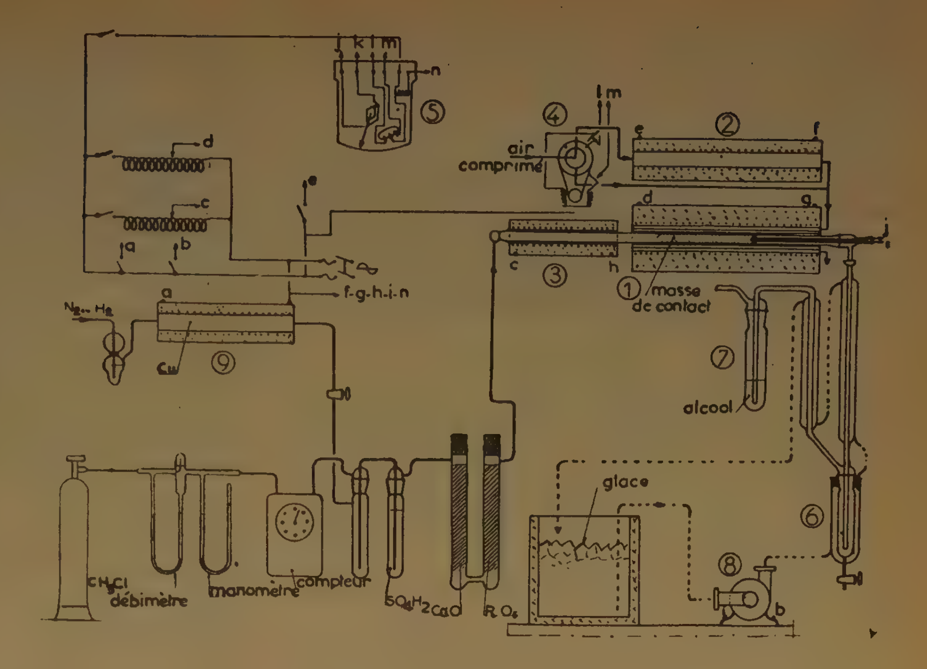


Fig. 1. — Appareil pour la synthèse des méthylchlorosilanes.

1. Four de réaction.
2. Préchauffeur d'air.
3. Préchauffeur du CH_3Cl.
4. Robinet asservi. - 2 directions.
5. Pyromètre régulateur.
6. Condensation des produits liquides.
7. Absorption des gaz.
8. Pompe de circulation d'eau.
9. Four de purification de H_2 et N_2.

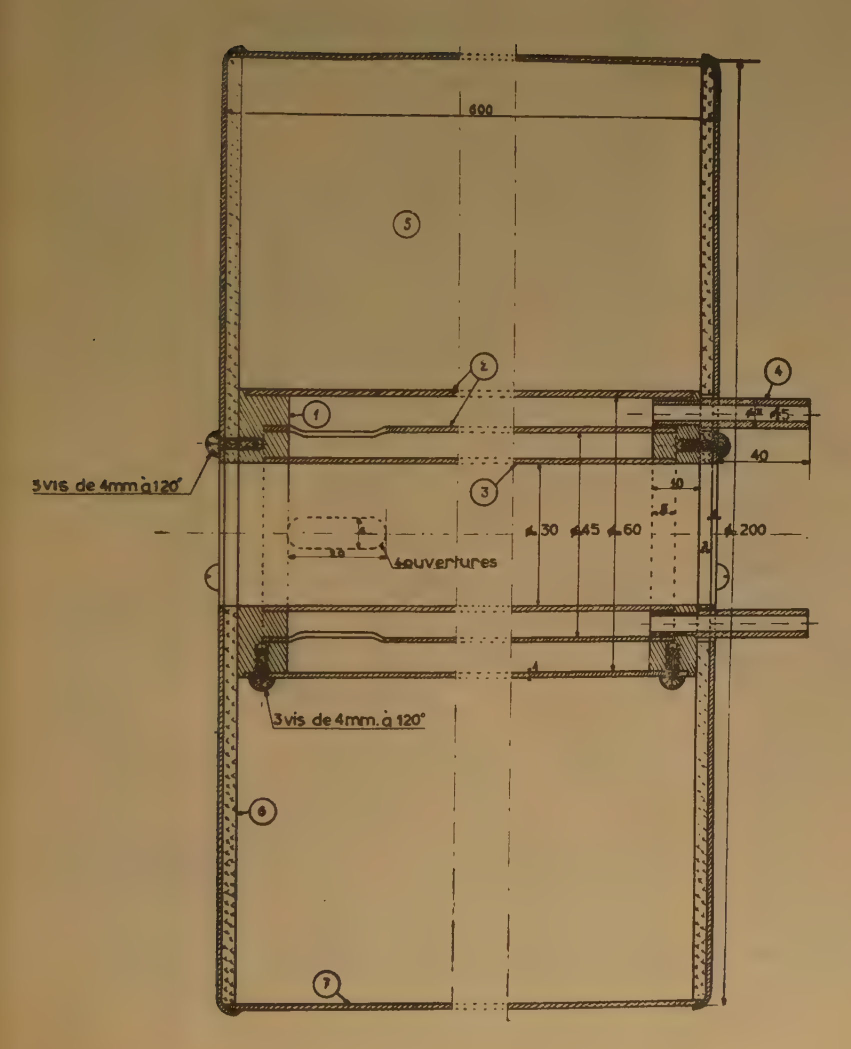


Fig. 2. — Four à régulation par circulation d'air.

1. Laiton
2. Tubes acier.
3. Tube cuivre.
4. Laiton.
5. Calorifuge.
6. Amiante.
7. Tôle 1 m/m.

(Cotes en m/m)

augmenter la réactivité du silicium ([11, 16]). Enfin, l'élévation de la pression favorise la réaction ([11]) : la pression optimum se situe entre 2,8 et 3,5 atmosphères ([26]).

Kohlschütter ([13]) indique une influence très marquée de la grosseur des grains du silicium : plus ils sont fins plus la masse de contact serait réactive. Rochow et ses collaborateurs emploient un silicium passant au tamis 350 (19.000 mailles/cm^2) ; Gilliam et Meals ont publié l'analyse granulométrique de leur masse de contact :

Si : 2 % 74-105 μ ; 39 % 44-74 μ ; 59 % $<$ 44 μ.
Cu : 100 % 44 μ.

On signale aussi l'emploi de silicium au tamis 200 ([22]) et même de silicium passant au tamis 80 ([19]).

Le mécanisme de la réaction du silicium avec le chlorure de méthyle en présence de cuivre métallique a fait l'objet d'une étude systématique de Hurd et Rochow ([29]), dont les résultats sont résumés ci-dessous :

En étudiant la décomposition du chlorure de méthyle au contact du cuivre ils ont pu mettre en évidence la formation de chlorure cuivreux et de cuivre-méthyle $CuCH_3$. Ils ont aussi réalisé la réaction : $Si + 2\ Cu_2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + 4\ Cu$

et supposèrent qu'il y avait formation du composé intermédiaire $\equiv SiCl$.

Les observations microscopiques ont permis de constater que l'attaque du silicium par le chlorure de méthyle avait lieu au contact des grains de silicium et de cuivre et qu'une partie du cuivre migrait et se déposait sur le silicium.

De plus, ils constatèrent que :

— le silicium ne réagit pas avec les radicaux CH_3 ;

— le tétrachlorure de silicium ne réagit pas avec $CuCH_3$;

— le silicium pur ne réagit pas avec le chlorure de méthyle ;

— un mélange de chlorure de méthyle et de chlore attaque rapidement le silicium ;

— le mélange de plomb-tétraméthyle et de chlore réagit avec le silicium à 375° C, donnant des méthylchlorosilanes.

Ces résultats semblent indiquer que l'attaque du silicium est due au chlore ; Hurd et Rochow schématisent ainsi la formation des méthylchlorosilanes :

$$4\ Cu + 2CH_3Cl \longrightarrow Cu_2Cl_2 + 2\ CuCH_3$$

$$2\ Si + Cu_2Cl_2 \longrightarrow 2 \equiv SiCl + 2\ Cu$$

$$\equiv SiCl + CuCH_3 \longrightarrow CH_3SiCl + Cu.$$

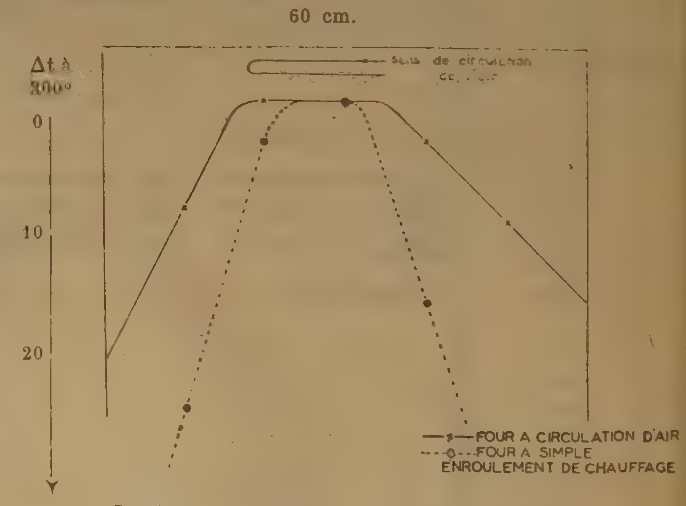
Le mécanisme de Hurd et Rochow a été admis par la plupart des chercheurs, bien qu'il ne rende pas compte d'un certain nombre de faits observés. Holzapfel ([34]) complète ce mécanisme en admettant la formation des complexes intermédiaires CH_3CuCl_2 et $(CH_3)_2CuCl_2$.

Signalons enfin que certains brevets récents ([28]) indiquent l'emploi de composés du cuivre tels que CuO, Cu_2O, $CuCl_2$ comme catalyseurs, avec ou sans adjonction de promoteurs tels que le zinc ou le chlorure de zinc : de telles masses de contact seraient très actives et favoriseraient particulièrement la formation du diméthyldichlorosilane.

Enfin, il faut remarquer que des études menées avec les méthodes modernes d'investigation de la structure et de la texture manquent complètement. On ne trouve point d'indications concernant par exemple la surface du cuivre mis en œuvre, l'évolution de la surface des masses de contact au cours de leur élaboration, etc. Comme nous l'avons déjà remarqué, les détails concernant les méthodes de préparation des catalyseurs employés manquent également et on est obligé dans la plupart des cas de se référer aux brevets d'applications industrielles, ne contenant que des informations fragmentaires et difficilement vérifiables.

Techniques expérimentales.

Nos expériences ont été effectuées dans l'appareil dont la figure 1 donne un schéma général. Le chlorure de méthyle après passage dans un débitmètre et un compteur à gaz est desséché par H_2SO_4, CaO et P_2O_5 ; il est alors préchauffé dans un premier four avant de réagir avec le silicium maintenu à la température désirée dans le four de réaction. Ce dernier est muni d'une triple enveloppe (figure 2)



Courbe 1. — Distribution axiale des températures.

dans laquelle circule de l'air alternativement chaud et froid afin de maintenir la température à la valeur désirée. Ce système régulateur (figure 3) permet d'une part d'avoir une zone de température uniforme plus étendue que dans les fours ordinaires, et, d'autre part de régler facilement et avec une bonne précision la dite température, même si à l'intérieur du four se produit une réaction fortement exothermique.

Pour les produits non condensables, qui n'ont pratiquement pas été étudiés, nous avons dû adapter des méthodes convenables de dosage. Nous avons d'abord cherché un absorbant qui permette de capter quantitativement tous les produits gazeux ; l'alcool absolu s'est révélé particulièrement apte à cet usage. Les gaz une fois fixés par l'alcool, une simple hydrolyse permet de doser le chlore par la méthode de VOHLARD et d'insolubiliser la silice en milieu perchlorique.

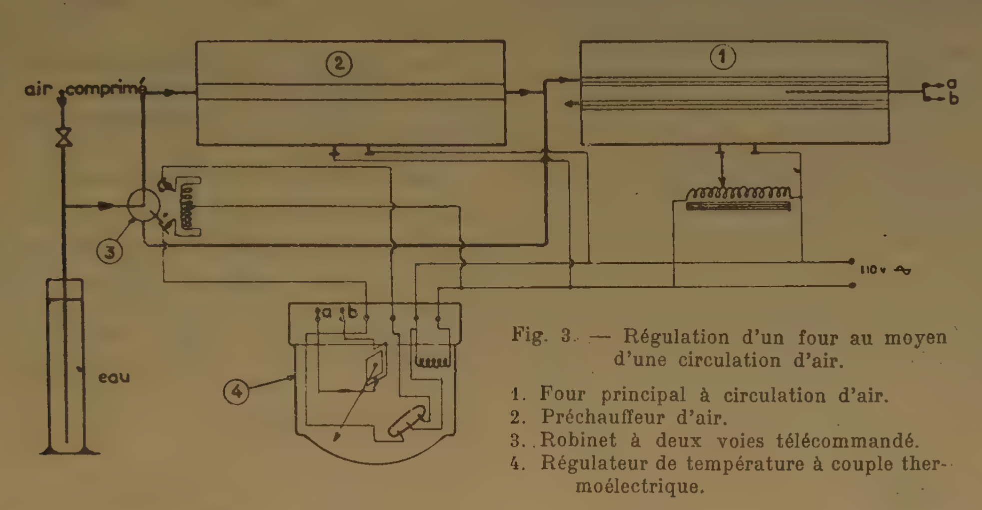


Fig. 3. — Régulation d'un four au moyen d'une circulation d'air.

1. Four principal à circulation d'air.
2. Préchauffeur d'air.
3. Robinet à deux voies télécommandé.
4. Régulateur de température à couple thermoélectrique.

La courbe I donne la répartition axiale des températures de notre four, comparée avec celle donnée par un four à simple enroulement de chauffage.

A la sortie du four de réaction, les vapeurs passent dans un réfrigérant et un condensateur munis d'une circulation d'eau glacée. Le condensat contient les trois méthylchlorosilanes :

$(CH_3)SiCl_3$, point d'ébullition : 65,7° C.
$(CH_3)_2SiCl_2$, — : 70° C.
$(CH_3)_3SiCl$, — : 57,3° C.

et éventuellement :

$SiCl_4$, point d'ébullition : 57,6° C.
$H(CH_3)SiCl_2$ — : 41° C.

Les gaz non condensés contiennent les tri-, di- et monochlorosilanes :

$HSiCl_3$, point d'ébullition : 30° C [à 0° C tension de vapeur de 230 mm. de Hg (39)].
H_2SiCl_2, point d'ébullition : 8,3° C.
H_3SiCl — : — 30,4° C.

L'établissement du bilan quantitatif de la réaction exige pour les produits liquides comme pour les produits gazeux, des dosages de Si et Cl_2.

Pour les produits liquides, les méthodes signalées dans la bibliographie ([25], [32]) sont très satisfaisantes :

— dosage Cl_2 : hydrolyse par KOH et dosage en retour de HCl libéré ;

— dosage Si : hydrolyse en milieu acide fort et insolubilisation de la silice que l'on pèse.

Dans certains essais nous avons ajouté un compteur à gaz après le laveur à alcool, afin de déterminer la quantité de chlorure de méthyle n'ayant pas réagi.

La structure cristalline des catalyseurs a été principalement étudiée par la technique de DEBYE-SCHERRER. Les diagrammes ont été obtenus avec le rayonnement K du cuivre, le tube fonctionnant avec 10 mA sous 30 kV. Le rayonnement est filtré par une feuille de nickel. Deux séries de clichés ont été faites. La première avec des échantillons d'une épaisseur inférieure au millimètre placés dans un trou de quelques millimètres percé dans une plaque de laiton. Ce dispositif écarte tout risque d'altération du diagramme par la diffusion du support et offre la possibilité de suivre l'évolution de l'organisation cristalline durant un traitement thermique de la préparation. La seconde série de diagrammes a été obtenue, quand cela était nécessaire, avec des échantillons fixés au moyen de collodion sur un support en pyrex. Durant l'exposition au rayonnement l'échantillon était animé d'un mouvement de rotation afin d'obtenir des raies continues sur le diagramme.

La surface spécifique de chaque échantillon a été mesurée par la méthode de BRUNAUERT. EMMET et TELLER ([41]) d'adsorption d'azote à — 195° C en appliquant à l'isotherme obtenue l'équation de ces auteurs.

Matières premières.

Nous avons observé que le chlorure de méthyle technique contenait des impuretés qui provoquaient l'empoisonnement du catalyseur et en conséquence une inhibition totale de la réaction. Pour cette raison, nous avons utilisé du chlorure de méthyle préparé au laboratoire par action du sulfate de méthyle sur du chlorure de sodium ([40]). Le chlorure de méthyle était, après lavage à H_2O et H_2SO_4, puis séchage sur CaO et Cl_2Ca, condensé et stocké dans des bouteilles d'acier.

Le silicium employé, provenant de la Société Péchiney, titrait 99,9 % de Si. Le bulletin d'analyse du fabricant signale les impuretés suivantes :

Fe : ≤ 0,005 % ; Al ≤ 0,005 %.

Le silicium était broyé jusqu'à ce qu'il passe totalement au tamis 200.

Les alliages Cu-Si utilisés dans ce travail ont été gracieusement mis à notre disposition par la Société Péchiney (*).

Résultats expérimentaux.

1) *Préparation de cuivre divisé.*

D'après les résultats de Rochow, on peut penser que la mise en œuvre de cuivre très divisé est nécessaire pour obtenir une masse de contact très réactive. Nous avons donc consacré une première étude à la recherche des conditions de préparation du cuivre à grande surface.

Dans ce but, nous avons d'abord préparé une série d'échantillons d'oxyde de cuivre [selon la méthode indiquée par Kikindai ([23])] dont les surfaces variaient de 35 à 51 m^2/g. La réduction de ces échantillons à 100-150° C par H_2 nous a fourni du cuivre de 12 à 15 m^2/g de surface. Remarquons que l'emploi d'hydrogène dilué par de l'azote ne nous a pas permis d'obtenir du cuivre de plus grande surface.

Une deuxième série d'échantillons d'oxyde de cuivre a été préparée en vue de l'étude de l'influence d'un diluant sans surface sur la texture du cuivre obtenu. Pour ceci, nous avons choisi le silicium métallique (tamis 200, surface inférieure à 1 m^2/g), et effectué le mélange (rapport Si/CuO = 1/9) de deux façons :

— soit par voie mécanique ;

— soit en précipitant l'oxyde de cuivre en présence de silicium maintenu en suspension.

Les mesures de surface ont donné les résultats suivants :

Mélange	Echantillons	Surface de CuO	Surface de Cu
mécanique	COO2	43 m^2/g	27 m^2/g
précipitation	COO3	42 m^2/g	23 m^2/g
—	COO4	78 m^2/g	89 m^2/g
—	COO5	98 m^2/g	51 m^2/g

On constate que le rapport surface de CuO/surface du cuivre qui était de 3 dans le cas du cuivre seul, passe à 1,9 pour les échantillons COO2 à COO5, se rapprochant ainsi du rapport théorique 1,7 déduit des dimensions des mailles du cuivre et de son oxyde.

Il semble donc que le cuivre seul se fritte durant la réduction, alors qu'en présence de silicium ce phénomène n'a pas lieu. On peut supposer que le silicium permet l'évacuation des calories produites par la réduction, évitant ainsi une élévation locale de la température et par là même le frittage.

2) *Essais de synthèse.*

Pour exposer les résultats de nos expériences nous emploierons les notations abrégées suivantes :

t = durée de la réaction en heures ;
d = *débit du* CH_3Cl en l/h. ;
Ce = quantité en litres de CH_3Cl introduit dans l'appareil ;
Cs = quantité en litres de CH_3Cl sortant de l'appareil ;
m = poids en grammes des produits liquides ;
Cl = % Cl_2 dans les produits liquides ;
G(Cl) = poids (en g) de Cl_2 dans les gaz produits ;
G(Si) = poids (en g) de Si dans les gaz produits ;
p_1 = poids (en g) de la masse de contact mise en œuvre ;
p_2 = poids (en g) de la masse de contact après réaction ;
$p_1 - p_2$ = poids (en g) de Si ayant réagi ;
ρh = poids (en g) de liquide produit en une heure ;
rh = poids (en g) de Cl_2 converti en gaz en une heure ;
$\rho h/p_1$ = rendement horaire spécifique.

Un certain nombre de points sont communs à toutes nos expériences :

— les catalyseurs employés étaient toujours à base de cuivre métallique ;

— la température de réaction était de 300° C ;

— le rapport Si/Cu dans la masse de contact était toujours très voisin de 9/l.

(*) Nous tenons à remercier vivement M. Léger de la Société Péchiney, qui a bien voulu nous céder ces échantillons.

Nous donnons ci-dessous une brève description de quelques essais typiques.

Essai 1. — Un mélange de 90 % de silicium (tamis 200) et 10 % de CuO (S = 40 m²/g) est réduit à 300° C par H_2. La poudre obtenue est alors comprimée pour obtenir de petits cylindres (diamètre = 1 cm, hauteur = 1 cm). Ces pastilles sont introduites dans le four de réaction et chauffées à 300° C dans H_2 pour réduire à nouveau le cuivre qui s'est partiellement oxydé pendant le pastillage. Quand il ne se condense plus d'eau à la sortie du four, on envoie le chlorure de méthyle. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Tableau I

Essai	t	d	Ce	m	Cl	p_1	p_2	$p_1 - p_2$	ρh	$\rho h/p_1$
1	7	6-7	45	7,5	56	36	31	5	1,07	0,030

Or, les 7,5 g de liquide contiennent au plus 1,7 g de silicium. Donc 3,3 g de silicium ont été transformés en produits gazeux. Cet essai attira notre attention sur l'importance que pouvait avoir la production de chlorosilanes et nous incita à mesurer systématiquement la quantité de gaz synthétisés.

Essai 2. — Cet essai fut effectué dans des conditions analogues à celles du précédent, si ce n'est que le catalyseur fut pastillé avant réduction par H_2 à 300° C.

Essai 3. — Le même mélange Si-CuO est pastillé, chauffé dans l'azote jusqu'à 200° C, réduit par H_2 20 heures à 200° C, puis chauffé jusqu'à 300° C dans N_2. Les résultats relatifs à ces deux essais (2 et 3) sont consignés dans le tableau II.

Tableau II

Essai	t	d	Ce	Cs	m	Cl	G(Cl)	G(Si)	p_1	p_2	p_1—p_2	ρh	rh	$\rho h/p_1$
2	11 h.	4 l./h	45 l.		17,1 g.	58,5 %	6,35 gr.	1,66 gr.	43 gr.	38 gr.	5 gr.	1,55		0,036
3	6 h. 15	5-6 l./h	35 l.	20 l.	14 gr.	57,6 %	10 gr.	3,5 gr.	50 gr.			2,2	1,6	0,044

Tableau III

Essai	t	d	Ce	m	Cl	G(Cl)	G(Si)	p_1	ρh	rh	$\rho h/p_1$
4	8 h.	4-5 l./h.	45 l.	55 gr.	58,5 %	9,3	2,25	45 gr.	6,9	1,16	0,153
5	6 h.	10 l/h.	60 l.	65 gr.				50 gr.	10,8		0,22

Les rayons X indiquent que les catalyseurs employés dans les essais 1 à 3 sont constitués de silicium métallique et de cuivre mal cristallisé (cliché 1).

Essai 4. — Une poudre contenant 90 % de silicium (tamis 200) et 10 % de CuO (40 m²/g) est pastillée puis réduite à 130-140° C pendant trois jours. On chauffe dans un courant de H_2 à 200° C 24 heures, puis monte la température à 300° C.

Essai 5. — Dans cet essai nous avons employé le même mélange Si-CuO que précédemment. La réduction de la poudre fut effectuée à 280° C. Après pastillage, la masse fut chauffée à 700° C dans H_2.

Le tableau III résume les résultats des essais 4 et 5. On peut observer que le rendement horaire spécifique accuse un accroissement très important par rapport aux essais précédents.

Les clichés de rayons X des catalyseurs employés pour ces deux essais, ont permis de mettre en évidence outre le cuivre et le silicium, une nouvelle phase formée au cours de la réaction ; elle est caractérisée par une raie qui se situe entre la raie 111 du cuivre et la raie 220 du silicium. Nous avons pu identifier cette nouvelle phase à un composé intermétallique du cuivre et du silicium, dont la structure est semblable sinon identique à la phase kappa de l'alliage cupro-silicium. Il est assez difficile de caractériser avec précision le diagramme de rayons X de cette phase, dont nous avons publié déjà une description [33]. Par contre, il est très facile de déceler sa présence, même si le catalyseur en contient très peu, grâce à la raie très intense située à 2,03 Å, caractérisant cette phase intermétallique.

En résumé, une phase intermétallique Cu-Si s'est formée au cours de la réaction et on peut penser qu'elle est responsable des meilleurs rendements obtenus.

Essai 6. — Un mélange de 90 % de silicium (tamis 200) et 10 % de CuO (S = 40 m²/g) est pastillé, puis réduit par H_2 à 100-140° C. On poursuit ce traitement 24 heures à 200° C et le même temps à 300° C.

Un échantillon de cette masse de contact prélevé avant d'effectuer la réaction donne un cliché de rayons X où seules les raies du silicium et du cuivre sont visibles.

Par contre, le cliché de rayons X de ce même échantillon chauffé à nouveau pendant 24 heures à 300° C dans l'hydrogène montre la raie caractéristique de l'alliage cupro-silicium, très faible mais nettement perceptible.

TABLEAU IV

t	Ce	Cs	*m*	Cl	G(Cl)	G(Si)	*ph*	*rh*
3,30	20	14	13,5	57,3	5,46	1,4	3,8	1,56
3,0	14	6	12	57,8	3,13	0,69	4,0	1,04
3,0	14	5	16,7	59,0	2,09	0,33	5,6	0,70
2,30	9	2	10,0	59,5	1,65	0,23	4,0	0,66
3,0	13	2	11,5	59,5	1,34	0,20	3,8	0,66
3,0	18	6	7,4	59,3	2,25	0,30	2,5	0,75

Le tableau IV donne les résultats obtenus. On peut constater qu'au début de la réaction le rendement en produits liquides augmente, tandis que celui en gaz diminue. On peut supposer (en se référant à l'essai de chauffage prolongé de ce catalyseur ainsi qu'aux essais 4 et 5) que cette période correspond à la formation de l'alliage, qui semble être favorable à la synthèse des méthylchlorosilanes. La quantité du cuivre libre (qui d'après les essais 1 à 3 semble être responsable de la formation des produits gazeux) diminuant, la production des chlorosilanes se trouvera ralentie : c'est bien ce que l'on observe. La diminution ultérieure du rendement est attribuable au vieillissement du catalyseur dont nous allons étudier les détails par la suite.

Essai 7. — Un mélange de 40 g de silicium (tamis 200) et de 20 g d'hydroaluminate de cuivre, préparé selon la méthode préconisée par Y. CARTERET et l'un de nous ([35]), est réduit par H_2 à 80° C (24 heures), puis 8 heures à 200° C. On monte alors la température à 1.000° C et la maintient 2 heures.

La masse de contact ainsi obtenue fournit un cliché de rayons X (cliché 2) montrant que pratiquement tout le cuivre a été transformé en phase intermétallique Cu-Si.

TABLEAU V

t	Ce	*m*	Cl	*ph*	G(Cl)	*rh*
7,30′	47	16,5	49,7	2,20		
2,0	10	13,5	49,4	6,75		
2,30′	10	13,5	49,8	5,40	3,41	0,13
9,30′	24	36,5	49,8	3,85		
4,0	11	14,0	49,8	3,50		
4,0	12	9,0	49,2	2,25	2,91	0,35
2,15′	7	4,5	49,6	2,00		

Il ressort des résultats obtenus (tableau V), que le rendement en produits liquides a encore augmenté par rapport aux essais précédents. Par contre, la quantité de chlorosilanes synthétisés est en nette régression. Ces faits viennent confirmer notre supposition, à savoir que l'alliage Cu-Si serait très favorable à la formation des méthylchlorosilanes, tandis que le cuivre libre et à l'état divisé serait responsable de la formation des chlorosilanes.

Essai 8. — Une masse de contact préparée à haute température (1.000° C) à partir d'hydroaluminate de cuivre et dans laquelle tout le cuivre était converti en alliage bien cristallisé (cristaux mesurant plusieurs dizaines de microns) ne donna que de très faibles rendements en méthylchlorosilanes. On peut donc conclure, que la phase intermétallique pour être active doit avoir un état de division convenable.

3) *Etude de la formation de la phase intermétallique*

Ayant constaté l'importance particulière de la phase intermétallique Si-Cu qui se forme pendant le traitement thermique des catalyseurs, nous avons étudié les conditions de formation de cette phase.

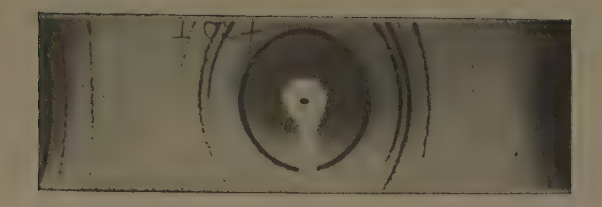
Des essais préliminaires nous ont révélé l'importance de l'état de division du cuivre et de la durée du chauffage ainsi que de la température. En employant des oxydes de cuivre de surfaces différentes, nous avons obtenu les résultats décrits ci-dessous :

1. — On peut observer la transformation totale d'un mélange de silicium (tamis 200) et d'un oxyde de cuivre de 40 m^2/g de surface en phase intermétallique après 4 heures de chauffage à 1.000° C. Il est à noter que le rapport CuO-Si peut varier de 5/95 à 90/10, sans que l'observation aux rayons X montre un changement de structure de la phase obtenue. Remarquons aussi, que la formation de la phase intermétallique peut se faire dans une atmosphère autre que l'hydrogène (hélium par exemple), si l'oxyde de cuivre est préalablement réduit.

2. — La réduction d'un mélange de silicium et d'oxyde de cuivre de 12 m^2/g de surface et le chauffage ultérieur à 1.000° C dans les mêmes conditions que précédemment, ne convertit qu'une très faible partie du cuivre en alliage.

3. — Avec un oxyde de cuivre calciné (surface < 1 m^2/g) traité dans les mêmes conditions, on ne peut déceler aucune formation de phase intermétallique.

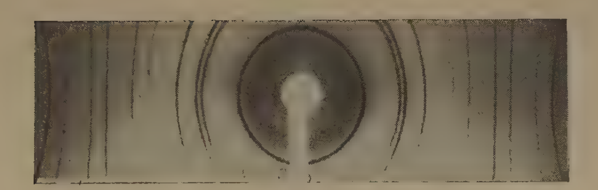
4. — L'emploi d'un cuivre provenant de la réduction de l'hydroaluminate de cuivre, permet la formation de l'alliage dès 600-700° C. Remarquons qu'à la même température, un mélange de 90 % de silicium et 10 % de CuO de surface de 12 m^2/g préalablement réduit, ne donne aucune trace de cette phase, même après un chauffage prolongé.



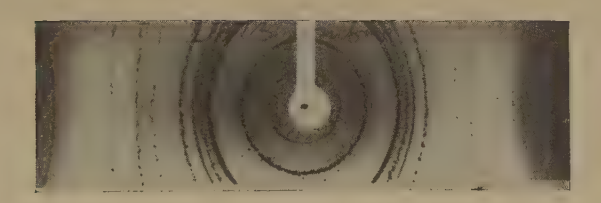
Cliché 1.



Cliché 2.



Cliché 3.



Cliché 4.

De plus, on peut observer dans certains cas encore mal précisés, l'apparition de l'alliage à des températures sensiblement plus basses (essai 6 par exemple).

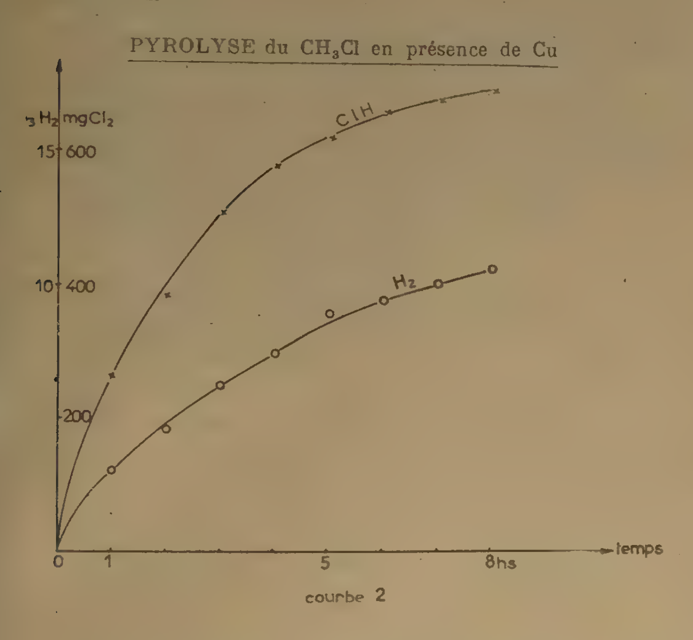
Aux rayons X cette phase intermétallique apparaît semblable à un alliage cupro-silicium à 50 % de Si (cliché 3).

4) *Etude de la décomposition du chlorure de méthyle au contact du cuivre.*

Les résultats précédents laissent supposer que le cuivre à l'état divisé et non combiné au silicium est probablement responsable de formation des chlorosilanes.

La bibliographie ne donne pas d'indications sur ce sujet. Sabatier ([36]) signale la dissociation de ce gaz au contact du nickel divisé et on peut penser que le cuivre agit d'une façon analogue à celle du nickel : supposition vérifiée par les expériences résumées brièvement ci-dessous.

Si on met en contact à 300° C le chlorure de méthyle avec le cuivre provenant de la réduction de l'hydroaluminate de cuivre on peut observer la formation de H_2 et HCl. La courbe 2 schématise le déroulement de la réaction dans ces conditions et met en évidence la proportionnalité des quantités de H_2 et HCl produites. Les rayons X montrent qu'à la fin de la réaction une partie du cuivre est convertie en chlorure cuivreux.



courbe 2

La dissociation du chlorure de méthyle peut s'écrire :

$$2\ CH_3Cl + 2\ Cu \dashrightarrow Cu_2Cl_2 + 2\ CH_3 -$$
$$- CH_3 \dashrightarrow C + 3/2\ H_2$$

Rappelons que Parravano ([37]) a démontré que le chlorure cuivreux peut être réduit par l'hydrogène dès 210° C, donnant de l'acide chlorhydrique suivant l'équation :

$$Cu_2Cl_2 + H_2 \dashrightarrow 2\ Cu + 2\ HCl$$

La proportionnalité des quantités de HCl et H_2 formées s'explique donc aisément. Mais on peut maintenant expliquer aussi la formation des chlorosilanes par action du cuivre divisé en présence de silicium. En effet, il est bien connu ([38]) que l'acide chlorhydrique réagit à 300° C avec le silicium pour donner un mélange des divers chlorosilanes.

Les essais de pyrolyse du chlorure de méthyle faits avec un cuivre provenant de la réduction d'un oxyde de 52 m²/g de surface permettent de constater une production plus faible de H_2 et de HCl par rapport à l'essai précédent. Par contre, la migration du cuivre est très importante à 290° C, diminuant d'ailleurs avec l'élévation de la température. C'est ainsi qu'à 320° C on n'observe que de très faibles traces du déplacement du cuivre.

On peut admettre qu'à 290° C il y a formation de $CuCH_3$, qui vient se décomposer au contact des parois du tube de réaction, avec dépôt de cuivre et de carbone et dégagement d'hydrogène. Par contre, à 320° C le radical —CH_3 (formé au cours de la dissociation de CH_3Cl) se décompose avant qu'il ait le temps de réagir avec le cuivre.

Le cuivre provenant de l'hydroaluminate, beaucoup plus actif, provoque le même effet que l'élévation de la température : à 300° C on n'observe pas de transport de cuivre.

5) *Vieillissement du catalyseur.*

Au cours de la réaction le catalyseur vieillit. A mesure que la quantité de produits synthétisés augmente, celle de silicium dans la masse de contact diminue et en conséquence le rapport Si/Cu varie continuellement. La production des méthylchlorosilanes ainsi que la composition des produits de synthèse restent cependant assez stable, tout au moins pour les masses de contact contenant la phase intermétallique et surtout pour celles qui contiennent un support. Ce comportement s'explique probablement par la stabilité de la structure de la phase alliage. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, le rapport Si/Cu peut varier dans des limites très larges, sans qu'on puisse observer de changements dans la structure de la phase intermétallique.

Toutefois, on peut constater que les cristaux de cette phase croissent en taille au fur et à mesure de la transformation du silicium. Puis on observe la réapparition du cuivre libre et bien cristallisé (ou un accroissement de la quantité de cuivre libre dans les

catalyseurs qui en contenaient initialement). Si on poursuit la réaction avec une telle masse de contact, on observe qu'une partie (ou la totalité) du cuivre est convertie en chlorure cuivrique [composé qu'on peut d'ailleurs régulièrement mettre en évidence dans les catalyseurs épuisés (cliché 4)]. En outre, il est probable que la formation de chlorure cuivrique se fait par l'intermédiaire du chlorure cuivreux (la mise en évidence de ce composé dans les catalyseurs vieillis se heurte à de grandes difficultés par suite de la coïncidence presque totale des diagrammes de rayons X du silicium et du chlorure cuivreux).

Remarquons aussi que dans les catalyseurs contenant un support, le vieillissement semble être considérablement retardé. La cristallisation de la phase intermétallique et même du cuivre libre est plus lente et on peut continuer la réaction avec profit jusqu'à l'épuisement du catalyseur, ne contenant plus à la fin que peu de silicium non converti.

Conclusions.

Les expériences décrites dans ce mémoire confirment d'une manière générale le mécanisme proposé par Hurd et Rochow, tout en apportant des précisions sur un certain nombre de conditions à respecter pour que la réaction soit possible. En effet, il ressort de tous ces résultats que l'état de division du cuivre mis en œuvre a une importance déterminante sur la marche de la réaction. L'emploi de cuivre trop divisé et non combiné au silicium (essais 1 et 2) conduit à des rendements très faibles en méthylchlorosilanes, par suite de la synthèse prépondérante des chlorosilanes due au cracking du chlorure de méthyle (sans transport de cuivre) avec formation d'acide chlorhydrique qui attaque le silicium.

Si le cuivre mis en œuvre est trop bien cristallisé, la réactivité de la masse de contact est très faible, sinon nulle. Le mécanisme de Hurd et Rochow n'est possible qu'avec un cuivre à l'état de division convenable. C'est seulement dans ces conditions que le cuivre est transporté sous forme de cuivre-méthyle, qui se déposant sur les grains de silicium donne lieu à la formation d'un composé intermétallique du cuivre et du silicium. Il semble que ce soit la phase intermétallique qui assure un rendement élevé en méthylchlorosilanes, tandis que très peu de composés volatils du silicium sont synthétisés dans ces conditions.

La réactivité accrue du silicium dans la phase intermétallique Cu/Si peut être interprétée [comme nous l'avons énoncé avec plus de détails dans une publication antérieure ([39])] par le fait que le silicium coexistant avec le cuivre dans le même réseau cristallin acquiert des caractères métalliques. Toutefois, comme le montre l'essai 8, la présence de la phase intermétallique dans une masse de contact n'est pas suffisante pour assurer la synthèse, encore faut-il qu'elle ait un état de division convenable. Ceci explique en outre pourquoi nos prédécesseurs utilisant comme catalyseurs les alliages cuivre-silicium commerciaux, préparés à haute température, n'ont pas constaté leur action comme particulièrement favorable.

Pour éviter l'augmentation de la taille des cristallites aussi bien du cuivre que de la phase intermétallique, il convient de préparer les catalyseurs à des températures aussi basses que possible. La préparation des masses de contact peut être facilitée par la présence d'un support empêchant le frittage. L'emploi des coprécipités d'hydroxydes de cuivre et d'aluminium semble être particulièrement favorable. Les catalyseurs préparés à partir de coprécipités sont moins sensibles à l'action de la température ; ils permettent ainsi des traitements à haute température favorables à la formation de la phase intermétallique et restent actifs plus longtemps que les masses de contact constituées seulement de cuivre et de silicium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. S. Kipping. — *Journ. Chem. Soc.* (London) (1901), **79**, 449.
(2) A. Polis. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1885), **18**, 1540.
(3) W. C. Schumb, J. Ackermann et Ch. M. Saffer. — *J. Am Chem. Soc.*, (1938), **60**, 2486.
(4) C. Friedel et J. M. Crafts. — *Liebigs Ann. Chem.* (1863), **127**, 28.
(5) W. Diethey et F. Eduardoff. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1904), **37**, 1138.
(6) F. S. Kipping. — *Proc. Chem. Soc.* (1904), **20**, 15.
(7) I. I. Shtetter. — Brevet russe, 44, 934.
(8) E. W. Pietrusza, C. H. Sommer et F. C. Withmore. — *J. Am. Chem. Soc.* (1948), **70**, 484.
(9) A. J. Barry, L. de Pree, J. W. Gilkey et D. E. Hook. — *J. Am. Chem. Soc.* (1947), **69**, 2916.
(10) E. G. Rochow. — *J. Am. Chem. Soc.* (1945), **67**, 963-65.
(11) R. Müller. — *Chem. Tech.* (1950), Bd. 2 Nr. 1, 7-13. — Nr. 2 41-50.
(12) E. G. Rochow. — *An introduction to the chemistry of the silicones Wiley and Sons New-York* (1946). — Chapmann and Hall, London.
(13) H. W. Kohlschutter. — *Fortsch. Chem. Forsch.* (1949) Bd. 1 1-60.
(14) A. Hunyar. — *Chemie der Silikone.* — Verlag Technik Berlin (1952).
(15) Iñfiesta et Açhon. — *Anales real soc. espan. fis. y quim.* (1948), **44** *b* 1033.
(16) E. G. Rochow et W. F. Gilliam. — *J. Am. Chem. Soc.* (1945), **67**, 1772-74.
(17) U.S.P. 2.380.996.
(18) D. W. N. Hardy. — *Chem. Eng. News* (1946), **24**, 1233.
(19) *Inorganic Syntheses III.* 56.
Handbuch der praparativen anorg. Chem., **4**, 524.
(20) U.S.P. 2.380.997. — B. P. 575.668. — B.P. 575.667. — B.P. 575.669.

(21) RICCOBONI et COTTA. — *J. Soc. Chem. Ind.* (1948), **67**, 235-37.
(22) Brevet français P.V. 620.581 (1951).
(23) U.S.P. 2.380.999.
(24) U.S.P. 2.380.998.
(25) J. N. GREGORY et M. J. NEWING. — *Austr. Journ. Scient. Research* Ser. A. (1948), **1**, 85-97.
(26) REED B. P. 590.654. — U.S.P. 2.389.931.
(27) U.S.P. 2.466.412 et 2.466.413.
(28) U.S.P. 2.383.818. — 2.420.540. — 2.443.902. — 2.464.023.
(29) D. T. HURD et E. G. ROCHOW. — *J. Am. Chem. Soc.* (1945), **67**, 1057-59.
(30) H. S. BOOTH et W. D. STILLWELL. — *J. Am. Chem. Soc.* (1934), **56**, 1259.
(31) STOCK et ZEIDLER. — Ber. **56 B** (1923), 986.
(32) W. F. GILLIAM. — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 4952-55.
(33) KIKINDAI. — *C. R.* (1950), **230**, 1773.
(34) L. HOLZAPFEL. — *Z. für Elektrochem. und angew. Chem.* (1950), **54** Nr. 4, 273-74.
(35) Y. CARTERET et B. IMELIK. — *C. R.* (1952), **234**, 843-45.
(36) P. SABATIER. — *C. R.* (1904), **138**, 407.
(37) N. PARRAVANO. — *Gazetta Chimica Italiana LVI*''-13 (1926).
(39) B. IMELIK et P. TRAMBOUZE. — *C. R.* (1954), **238**, 680.
(40) Ch. BOULIN et L. J. SIMON. — *C. R.* (1920), **170**, 595.
(41) S. BRUNAUER, P. H. EMMET et E. TELLER. — *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **60**, 309.

DISCUSSION

M. Horny. — 1) Il est important de signaler que l'action du support est spécifique ; ainsi les coprécipités de sels de cuivre et d'aluminium (CuO.Al2O3) se sont montrés favorables pour l'obtention de produits symétriques du type $(CH_3)_3\ SiCl_2$ à partir de chlorure de méthyle ; par contre, les coprécipités d'oxydes de cuivre et de magnésium sont d'excellents catalyseurs pour l'obtention de produits tels que $(CH_3)_2SiBr_2$, à partir de bromure de méthyle.

2) La formation préalable de la phase Cu-Si ne semble pas nécessaire dans le cas d'un catalyseur obtenu à partir de l'oxyde de cuivre par calcination, auquel on a ajouté des traces de ThO_2 (catalyseur TAYLOR), réduit à des températures très basses, inférieures à 200°.

M. Trambouze. — L'élévation de la température n'est pas nécessaire pour obtenir des masses de contact actives. En effet, dès 300°, dans les conditions de la réaction, à partir de cuivre et de silicium juxtaposés, on peut observer la formation d'alliage cuivre-silicium. L'élévation de température est une condition favorable, mais non nécessaire. (Voir, par exemple, l'essai n° 4 du mémoire.)

M. Le Goff. — Existe-t-il des preuves expérimentales de l'existence du radical libre $\geqslant$ Si-Cl, qui intervient dans le mécanisme proposé par HURD et ROCHOW ? Si ce n'est pas le cas, il serait plus correct d'écrire qu'il s'agit de chlore chimisorbé, sans doute à l'état atomique, à la surface du silicium.

M. Trambouze. — Le radical $\geqslant$ Si-Cl n'a pas été mis en évidence par ROCHOW qui introduisit ce symbole. Comme le dit M. LE GOFF, il semblerait plus plausible qu'il s'agisse de chlore chimisorbé, cette chimisorption faisant prévoir, par les perturbations qu'elle amène dans le réseau du silicium, le détachement ultérieur du silicium de son réseau.

M. Etienne. — Une variété divisée très active de silicium a été obtenue par Mlle BUISSET (*Bull. Soc. Chim.*, 1950, 738 et 1951, 23) comme résidu d'attaque de l'alpax par l'acide chlorhydrique aqueux. Cette variété réagit avec les hydracides à température moins élevée que le silicium ordinaire et fournit une quantité appréciable de dérivé H_2SiX_2 à côté de $HSiX_3$ et SiX_4. Pensez-vous qu'un silicium ainsi préparé réagirait avec le chlorure de méthyle en l'absence de tout catalyseur ?

M. Trambouze. — Le silicium pur ne permet pas de réaliser la synthèse des méthylchlorosilanes comme l'ont signalé ROCHOW et d'autres. Par contre, la production de chlorosilanes $HnSiCl_4$-*n* est possible avec du silicium pur, l'énergie d'activation mise en jeu étant beaucoup plus faible que dans le cas de la synthèse des méthylchlorosilanes.

M. Horny. — Le catalyseur est indispensable pour obtenir des produits contenant des groupes méthyle. La finesse du silicium semble orienter la réaction vers des produits volatils ne contenant pas de radicaux méthyle. Le catalyseur diffère suivant le radical organique ; ainsi le cuivre n'est pas catalyseur dans le cas des phénylchloro- ou bromosilanes, mais c'est l'argent qui est catalyseur. Cela semble démontrer la nécessité d'un catalyseur pour obtenir des produits *organo*siliciques.

ALTÉRATION DE STRUCTURE DE LA SURFACE D'UN CATALYSEUR ET ACTIVITÉ CATALYTIQUE D'UN CATALYSEUR DE PLATINE

par Geoffroy GARTON et John TURKEVICH
(Princeton University)

On sait depuis longtemps que la surface d'un catalyseur au platine utilisé à l'oxydation de l'ammoniac subit des changements de structure dont certains sont visibles à l'œil nu. L'examen microscopique à faible grossissement (75 X) montre l'existence à la surface de piqûres profondes, que nous désignerons par corrosion catalytique ([1]).

La présente investigation a eu pour but l'examen au microscope électronique d'une telle surface de catalyseur et la détermination de l'activité catalytique des surfaces de platine ainsi catalytiquement corrodées.

Corrosion Catalytique.

Le processus d'attaque catalytique a été le suivant. Un morceau de feuille de platine était suspendu juste au-dessus d'un becher contenant une solution concentrée d'ammoniaque. Le bécher étant recouvert d'une plaque d'amiante, un tube de verre amenait de l'oxygène juste au-dessus de la surface de la solution d'ammoniaque. Pour amorcer la réaction le platine était chauffé au rouge sombre. Le courant d'oxygène était contrôlé pour maintenir la feuille de platine au rouge vif. Au bout de quinze à trente minutes de ce traitement, la surface de platine poli présentait quelques points ternes. Après un traitement de deux à six heures, la feuille apparaissait complètement ternie.

L'échantillon était examiné au moyen d'un microscope métallographique de Bausch et Lomb, avec une lampe à arc au zirconium comme source, un filtre vert, un objectif apochromatique 1.30 N.A à immersion dans l'huile et des plaques Kodak pour métallographie. La figure 1 montre la surface initiale du platine. Cette surface est lisse, traversée par quelques rayures et tachetée par quelques piqûres occasionnelles. La figure 2 montre la surface du platine après quatre heures d'attaque catalytique. On voit que la surface du platine a recristallisé ; cela n'est pas autrement surprenant, puisque la température de recristallisation du platine est 450° C ([2]). De plus certains grains ont une structure régulière, plissée ou en terrasse, chaque grain présentant une nette orientation.

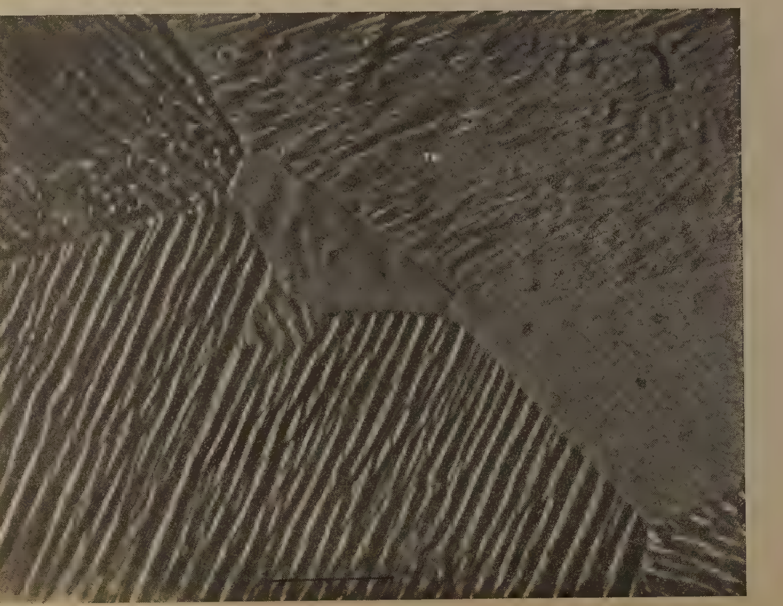
L'examen au microscope électronique a été effectué de la manière suivante. Une réplique de la surface métallique fut réalisée par la méthode déjà décrite au formvar-dioxane, recouverte de ruban cellulosique *(scotch-tape)* et la réplique négative ainsi obtenue fut ombrée avec du chrome à un angle de 30° ([3]). Les répliques étaient soumises à examen, effectué au microscope électronique R.C.A., modèle EMU 2.D avec double objectif à lentille compensée. Ce procédé permet une résolution de 50 Å comme on peut juger par une observation de structure fine. La micrographie obtenue avec un grossissement de 4.200 (fig. 3) révèle le même type de structure que la micrographie optique (fig. 2) obtenue avec un grossissement de 1.850 et permet ainsi de contrôler la valeur de la technique de réplique au formvar à l'échelle de la résolution du microscope optique (3.000 Å). La micrographie électronique montre davantage de détails à cause du plus grand pouvoir de résolution (50 Å environ), du microscope électronique même avec le procédé par réplique. C'est ce qu'on peut voir clairement sur les figures 4 et 5 à l'agrandissement de 100.000. Les micrographies électroniques révèlent nettement la nature cristalline de la surface catalytique. Les « terrasses » qu'on voyait au microscope optique semblent avoir des hauteurs variables, inférieures à 5.000 Å, et nombre d'entre elles se subdivisent en sous-terrasses de moindre hauteur. Les arêtes du cristal se rencontrent de façon prédominante à angle droit, ce qui montre un développement préférentiel des faces (100). La surface contient des protubérances sphériques qui portent un certain nombre de piqûres de corrosion. Un examen plus poussé montre que certaines terrasses présentent des lignes de glissement espacées d'environ 200 Å, faisant un angle défini avec le bord de la terrasse (fig. 6).

Un certain nombre d'expériences ont été effectuées en vue de déterminer les causes des changements de la surface observés sur le platine pendant l'oxydation

Fig. 1. — Micrographie optique de la surface de platine initiale.



Fig. 3. — Réplique négative au formvar de platine corrodé catalytiquement, ombrée avec du chrome.



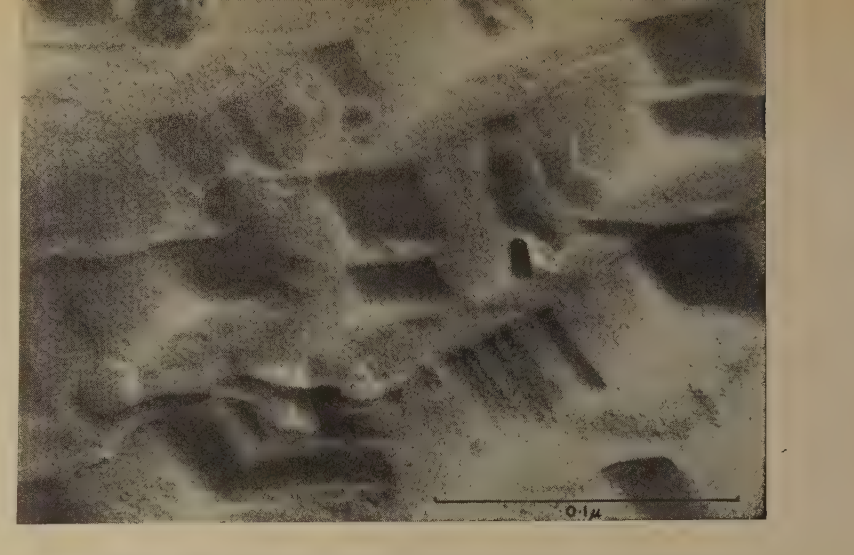


Fig. 5. — Réplique négative au formvar de platine corrodé catalytiquement, ombrée avec du chrome.

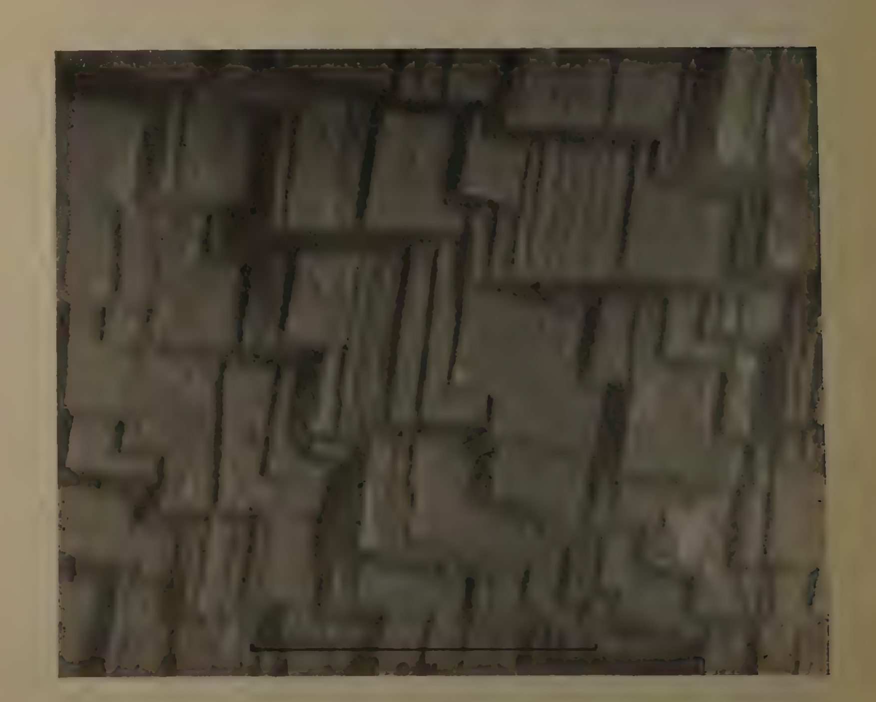


Fig. 7. — Micrographie optique de platine corrodé thermiquement.



Fig. 6. — Réplique négative au formvar de platine corrodé catalytiquement, ombrée avec du chrome.

Fig. 8. — Réplique négative au formvar de la surface de platine corrodée par traitement avec de l'ammoniac pur à 1.000°, ombrée au chrome.

de l'ammoniac. L'effet de la chaleur seule (corrosion thermique) a été déterminé en chauffant électriquement un ruban de Pt à 1.000° C, pendant vingt-quatre heures, sous une pression de 10^{-5} mm de mercure. L'examen au microscope optique permet de voir une recristallisation du platine avec apparition des lignes de démarcation des grains (fig. 7). Le microscope électronique ne met en évidence aucune structure fine, exception faite pour un ou deux points, où l'échauffement local a dû être si poussé que le platine a presque fondu. Il ressort donc que, si la corrosion catalytique est due au traitement thermique, la surface du platine dans l'oxydation de l'ammoniac se trouve à une température très supérieure à 1.000° C devant avoisiner le point de fusion du platine. Des observations analogues ont été faites par ADADUROV et DIDENKO (4).

Le traitement par l'oxygène à 1.000° C pendant douze heures est sans effet décelable au microscope électronique. ADADUROV et DIDENKO *(ibid.)* ont rapporté précédemment que l'oxygène inhibe la recristallisation par formation d'un film tenace d'oxyde à la surface du platine.

L'ammoniac, l'oxyde nitrique et le peroxyde d'azote produisent en douze heures à 1.000° C une attaque légère de la feuille de platine, à peine visible au microscope optique. Une structure fine se révèle nettement au microscope électronique (fig. 8). Cela est considéré comme une preuve que ces substances réagissent suffisamment à 1.000° C sur la surface de platine pour produire des changements de structure semblables à ceux qui sont produits apparemment à des températures plus basses et en des temps beaucoup plus courts dans la réaction catalytique d'oxydation de l'ammoniac.

Il a été établi de plus que le mercure et l'hydrogène sulfuré, véhiculés par un courant d'azote, sont sans effet sur la surface corrodée à 1.000° C pendant douze heures.

Les observations ci-dessus mettent en lumière le fait que la structure et la texture d'un catalyseur peuvent changer d'une manière appréciable durant le cours d'une réaction catalytique. La cause de ces modifications peut être, soit des températures extrêmement élevées à la surface du catalyseur, dans le cas d'une réaction exothermique, ou un effet catalytique spécifique d'un intermédiaire inconnu, puisque ni les produits initiaux ni les produits finaux ne produisent de recristallisation ni de corrosion au degré qu'on observe dans la corrosion catalytique.

Comparaison de l'activité catalytique.

Les deux échantillons de platine, savoir la feuille polie initiale et l'échantillon corrodé catalytiquement, se prêtent, avec une commodité inusuelle, à la localisation topographique de l'activité catalytique. Du fait que les terrasses ont une hauteur de 5.000 Å environ, la surface totale n'augmente pas de manière appréciable après la corrosion catalytique, et peut être estimée deux ou trois fois plus grande. D'autre part, la longueur des arêtes cristallines croît d'une valeur presque nulle jusqu'à 1.000 mètres par cm² de surface de platine et le nombre des sommets se trouve en excès de 10^6 pour la même aire. Deux réactions ont été utilisées pour établir si ce sont la surface totale, les sommets ou les arêtes qui jouent un rôle prédominant dans la catalyse hétérogène : l'hydrogénation de l'éthylène et la décomposition de l'eau oxygénée.

Dans l'étude de l'hydrogénation de l'éthylène, la feuille de platine corrodée catalytiquement était scellée dans une cellule catalytique classique et réduite par l'hydrogène à 350° C. La température variait de 80° à 320° C, mais, dans chaque expérience, les pressions initiales des gaz étaient dans le rapport $P_{H_2}/P_{C_2H_4} \doteq 2/1$, et la pression totale initiale de 700 mm de mercure. Même à 320°, après vingt-quatre heures, il semble que la feuille de platine attaquée catalytiquement ne soit pas un bon catalyseur de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène. Ainsi la présence de 1.000 mètres d'arêtes et d'un million de sommets par cm² de surface de platine n'est pas suffisante pour assurer une activité catalytique et l'on doit conclure que, dans la réaction hydrogène-éthylène, l'étendue de la surface, qui est faible, joue un rôle primordial.

La décomposition de l'eau oxygénée a été également étudiée avec, la feuille de platine à surface lisse et polie et la feuille corrodée catalytiquement. Le récipient utilisé était un flacon de 100 ml à deux goulots, dont l'un servait à fixer un manomètre à huile au moyen d'un rodage et l'autre était muni d'un robinet à voie capillaire pour égaliser la pression et d'un emplacement pour fixer, avant la réaction, la feuille de platine et l'agitateur. La feuille de platine étudiée était attachée à un agitateur magnétique recouvert de téflon. Le flacon était placé dans un bain à température constante immédiatement au-dessus du moteur de l'agitateur magnétique. Les solutions d'eau oxygénée étaient obtenues par dilution de « superoxal » à 33 % de HEDE, saturées d'oxygène et maintenues à la température du bain afin d'éviter les erreurs dues à la solubilité de l'oxygène dans l'eau. Avant emploi, la feuille polie était nettoyée par de l'acide chlorhydrique dilué, rincée à l'eau et chauffée rapidement au rouge dans une flamme oxydante pour éliminer les impuretés organiques. La technique expérimentale consistait à attacher la feuille de platine à l'agitateur de téflons, à remplir le flacon de 50 ml d'eau oxygénée, à fixer la feuille de platine et l'agitateur dans le goulot grâce à un aimant et à

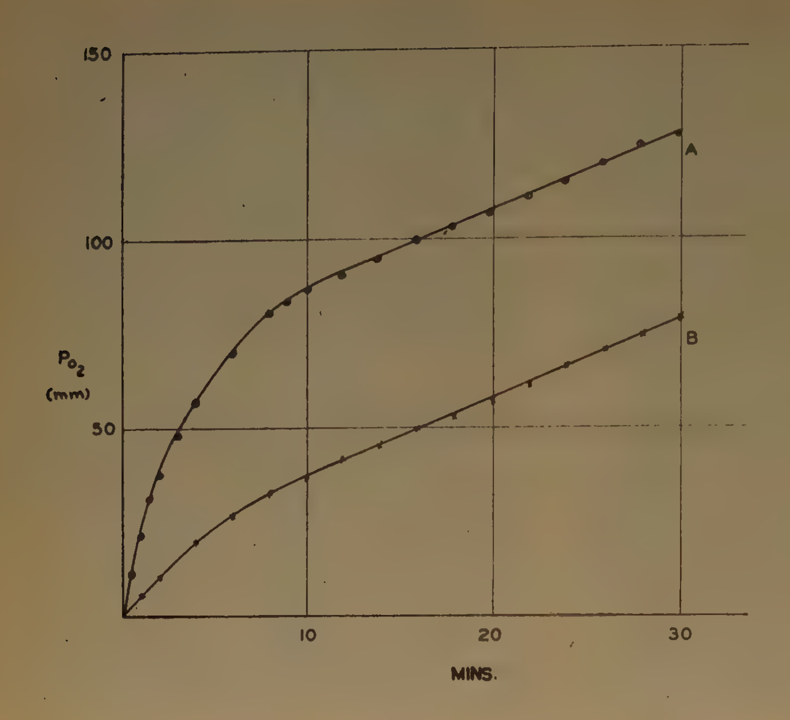
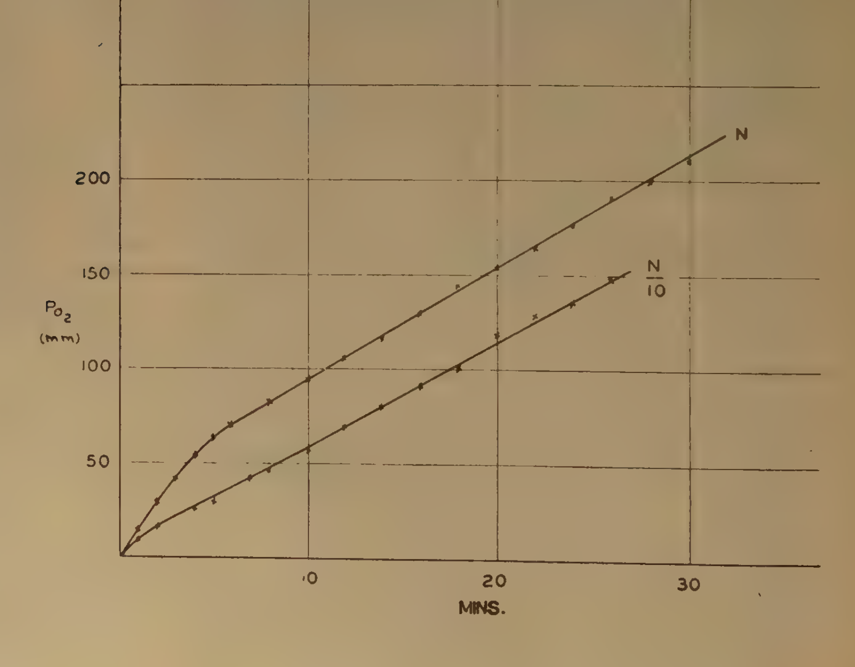
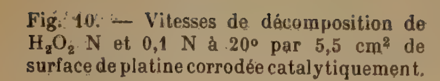


Fig. 9. — Vitesses de décomposition de H_2O_2 0,1 N par une feuille de platine corrodée catalytiquement (A) et par une feuille de platine polie (B) à 20° C. Aire de chaque feuille : 3 cm².




Fig. 10. — Vitesses de décomposition de H_2O_2 N et 0,1 N à 20° par 5,5 cm² de surface de platine corrodée catalytiquement.

laisser le système atteindre son équilibre thermique. Au temps zéro, on faisait tomber le platine et l'agitateur de téflon dans le flacon et l'on mesurait la pression en fonction du temps.

La figure 9 donne les résultats d'une expérience type à 20° C avec une solution d'eau oxygénée 0,1 N. On voit que le platine corrodé catalytiquement est très actif au début de la décomposition de l'eau oxygénée, mais que la vitesse de la réaction diminue rapidement et atteint une valeur constante au bout de dix minutes. L'échantillon poli montre à l'origine une activité moindre que le précédent, mais la vitesse de la réaction décroît également jusqu'à la même valeur constante. La diminution de la vitesse n'est pas due à l'épuisement du substrat. Les vitesses limites sont les mêmes à un facteur deux près pour les deux types de surfaces, malgré la grosse différence entre les parties initiales des courbes de vitesse. La vitesse constante finale est indépendante de la concentration de l'eau oxygénée. Elle est la même pour des solutions de 1 N et 0,1 N (fig. 10). En outre, quand un morceau de feuille active a été utilisé dans une expérience, son activité, quand on la réemploie, n'est pas la grande activité variable du début, mais l'activité constante de l'expérience précédente. Cependant, si la feuille est portée un moment au rouge vif, on restaure son activité initiale et la courbe de vitesse reprend l'aspect initial. Des résultats reproductibles peuvent ainsi être obtenus par chauffage des échantillons avant chaque expérience. Pendant le cours de la réaction, la surface est en effet empoisonnée et ce phénomène d'empoisonnement ramène l'activité de la surface de platine corrodée à celle de la surface polie. Par conséquent on ne peut comparer les deux échantillons que par les vitesses initiales de décomposition. Selon ce critère, l'activité catalytique des feuilles corrodées est 5 à 100 fois supérieure à celle de la feuille lisse. L'examen au microscope électronique des différentes feuilles corrodées ne révèle aucune différence de structure fondamentale entre les échantillons très actifs et ceux qui le sont moins.

En conclusion on peut affirmer qu'une augmentation du nombre des sommets par un facteur d'un million n'augmente pas de façon appréciable l'activité catalytique de la surface pas plus que 1.000 mètres d'arêtes par cm² de surface n'assurent une haute activité catalytique. Des évaluations grossières de l'aire de la surface conduisent à des valeurs deux ou trois fois plus grandes. Il faut noter que l'examen au microscope électronique tend à ignorer les petites proéminences et que l'évaluation précédente de l'augmentation de surface doit être considérée comme une valeur minimum. Par conséquent, les résultats expérimentaux obtenus ne sont pas incompatibles avec le point de vue que le pouvoir catalytique est proportionnel à l'aire de la surface, avec la possibilité que certaines faces ou des terrasses de certaine hauteur aient une plus grande activité que d'autres. Cet aspect du problème fait l'objet des travaux en cours.

Nous tenons à remercier la *California Research Corporation* pour l'aide financière apportée à l'un de nous (G. G.) au cours de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Rideal et Taylor. — *Catalysis in Theory and Practice*, MacMillan, London, 1926, p. 176.

(2) R. S. Williams et V. O. Homerberg. — *Principles of Metallography*, MacGraw-Hill, 1939, p. 77.

(3) D. G. Drummond. — *Journal of the Royal Microscopical Soc.* (1950), **70**, 59.

(4) J. App. — *Chem.* (U.S.S.R.), (1934), **7**, 1339.

DISCUSSION

M. D'Or. — Il n'est peut-être pas sans intérêt de signaler que nous avons eu l'occasion d'observer, sur des fils d'une toile de platine ayant servi à l'oxydation de l'ammoniac, non seulement une recristallisation, mais aussi une véritable migration de platine vers certains points, donnant lieu à des bourgeonnements des fils sous forme de petits amas cristallins.

M. Turkevich. — Je voudrais insister sur le fait que souvent le catalyseur n'est pas stable pendant toute la durée d'une réaction catalytique mais peut changer de morphologie et de dimensions.

M. Eyraud — Nous étudions actuellement le phénomène catalytique de la combustion du méthane sur filament de platine pur porté à haute température, et plus particulièrement la variation de l'émissivité électronique de filaments ayant fonctionné durant des temps variables en catalyse. Les filaments, ayant acquis une grande activité du fait de la réaction chimique, possèdent également une grande émissivité électronique. Cette émissivité décroît rapidement en même temps qu'on extrait l'hydrogène occlus par le platine. Les filaments rendus actifs par le fonctionnement prolongé en combustion de méthane et d'air sont gorgés d'hydrogène. L'extraction complète de l'hydrogène ne semble pas faire disparaître le caractère d'activité acquis. Nous pensons que le filament conserve une structure spongieuse favorable à la catalyse. Je pense qu'il n'est pas possible de traiter le problème de l'émission électronique, pour un métal capable de lâcher des ions ou des atomes gazeux, suivant le même schéma que pour une surface métallique stable. La barrière de potentiel est momentanément plus ou moins profondément perturbée au point où s'échappe l'individualité gazeuse.

M. Duval. — Il est possible que la diminution de l'émission thermoélectronique, qui accompagne l'épuisement en hydrogène du filament, soit due à la présence d'un film d'oxygène adsorbé qui diminue notablement l'émission thermoélectronique. L'hydrogène en réagissant avec l'oxygène adsorbé peut détruire le film qui se reconstitue très rapidement si le vide dans l'appareil n'est pas extrêmement poussé.

DISCUSSION GÉNÉRALE

M. Schuit. — Je voudrais demander au Professeur Gray si l'adsorption ou la dissolution d'hydrogène dans un métal ne pourrait exercer différents effets pour augmenter ou diminuer le ferromagnétisme. Dans les deux cas, on suppose la localisation d'électrons ou d'extra-électrons ajoutés à la liaison *d* et ainsi il ne doit pas apparaître de différence appréciable dans les résultats. Cependant, en y regardant de plus près, des effets secondaires peuvent être mis en évidence et j'aimerais avoir l'avis du Professeur Gray sur ce point.

M. Gray. — Il serait extrêmement difficile de déterminer une différence de propriétés ferromagnétiques entre l'hydrogène adsorbé et l'hydrogène dissous dans le métal, si ce n'est peut-être un déplacement du point de Curie, que l'on pourrait prévoir plus grand dans le cas d'une dissolution. Je suis d'accord avec M. Broeder que les difficultés sont accrues lorsque l'on examine de petites particules de dimensions variables. La seule méthode permettant d'obtenir des renseignements fondamentaux serait d'opérer sur une matière monocristalline dans des conditions extrêmement précises de pureté, d'atmosphère gazeuse, etc.

M. Wilson. — 1) Les différences dans les courbes d'analyse thermique différentielle de MM. Trambouze, Tran Huu The, M. Perrin et M. V. Mathieu concernant la bœhmite cristallisée et le gel de bœhmite, nous semblent particulièrement remarquables. Je voudrais demander s'il existe des raisons de penser que l'absence du maximum endothermique à 500° environ dans le cas du gel de bœhmite est due à la superposition de deux processus, l'un endothermique, analogue à celui de la déshydratation de la bœhmite cristallisée, et l'autre exothermique, pouvant être relié au frittage de toutes petites particules d'alumine en de plus grandes. Dans ce cas, la compensation de ces deux effets thermiques serait surprenante, puisqu'elle ne pourrait se faire que pour des vitesses rigoureusement couplées des deux processus.

2) Considérant les cinétiques de déshydratation de la bœhmite cristallisée rapportées par MM. Eyraud et Goton, je voudrais suggérer que les cinétiques observées sont en accord avec un processus de déshydratation superficielle dont la vitesse serait proportionnelle à la surface exposée de bœhmite non décomposée. Considérons un cristal de bœhmite dont la surface externe a été fortement déshydratée ; la partie externe sera poreuse et craquelée et, par suite, de l'eau pourra s'échapper de la couche interne de bœhmite non décomposée. Soit D le diamètre de la couche interne ; la teneur en eau α du cristal sera proportionnelle à D^3 et l'aire de bœhmite non décomposée à D^2. Ainsi le taux de déshydratation — $d\alpha/dt$ sera proportionnel à $\alpha 2/3$, comme il a été observé.

M. Eyraud. — C'est précisément le mécanisme que nous avons retenu pour expliquer la cinétique d'ordre zéro de la déshydratation de l'hydrargillite dans une publication antérieure (*C. R.*, 1954, **238**, p. 1028) et que nous venons de rappeler en complément du texte de prétirage. La vitesse constante, supposée proportionnelle à l'interface réactif-produit, implique une étendue sensiblement constante de cette interface pendant la presque totalité de la réaction.

M. Imelik. — En réponse à M. Wilson, nous ferons remarquer qu'il est encore difficile à l'heure actuelle de donner une interprétation valable des courbes obtenues par l'analyse thermique différentielle. Toutefois, il est important de signaler que :

1) Le gel de bœhmite utilisé par MM. Trambouze, Tran Huu The, Perrin et Mathieu est constitué de cristallites de bœhmite de 60 à 70 Å de rayon environ. Le gel est un solide poreux dont la surface est de 300 m²/g environ.

2) La préparation « bœhmite cristallisée » est constituée de cristaux de bœhmite de taille d'un micron à plusieurs microns. La surface de l'échantillon initial est inférieure à 1 m²/g.

3) La déshydratation du gel de bœhmite progresse régulièrement avec la température et est achevée vers 400° C ou 500° C, selon la pression et la vitesse de chauffage employées. La texture du gel n'évolue pratiquement pas ; la surface de la préparation reste élevée jusqu'à 500 ou 600° C et décroît ensuite très lentement. La bœhmite cristallisée est un produit bien plus stable que le gel et ce n'est qu'à partir de 400° C que s'observe un brusque départ d'eau accompagné d'une augmentation, également brusque, de la surface. La surface ne dépasse cependant pas 80 à 100 m²/g et décroît à partir de 470° C (*Angew. Chem.*, 1953, **65**, 549).

En résumé, on peut penser que les phénomènes thermiques si différents, observés pour le gel de bœhmite et la bœhmite cristallisée, sont imputables aux facteurs texturaux, ainsi qu'à leurs évolutions pendant le traitement thermique.

M. Turkevich *intervient ici dans la discussion. Cette intervention a donné lieu à l'envoi du mémoire suivant de Garton et John Turkevich.*

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France............... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France............... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France............... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France............... 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France............... 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs
Tome V............ 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
XI fasc. I .... 3.000 frs
— — II .... 2.400 frs

MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3.000 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes*............ 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale de Paris*............ 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes............ 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse .... 1.400 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs

DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
VOGEL (Th.) : Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique .... 1.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Travaux pratiques d'Electronique appliquée............ 1.000 frs
FRANÇON(M.) : Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel .... 1.000 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné 2.400 frs
TERROINE (E.). La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs
THIÉBAUT (J.). Flore Libano-Syrienne Première partie .... 1.400 frs
Deuxième partie .... 2.000 frs
Troisième partie .... 2.500 frs
Le laboratoire souterrain de Moulis............ 230 frs
Centre d'étude de chimie métallurgique............ 600 frs

Colloques internationaux

I.	Théorie de simages optiques	2.000 frs
II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
VI.	Anti-vitamines	800 frs
VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XIX.	Adsorption et cinétique hétérogène	2.400 frs
XX.	Combustion du carbone	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXV.	Actions éoliennes. Phénomènes d'évaporation et d'hydrologie superficielle dans les régions arides.	2.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
XL.	Econométrie	2.200 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs
LII.	Géométrie différencielle	1.000 frs
LIII.	Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 frs

Les colloques I-IV-IX-X-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

Colloques nationaux

6.	L'Equilibre hydrominéral de l'organisme et sa régulation	700 frs
11.	Structure chimique des Protéines	500 frs

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (V^e) — ODÉon 81-95
C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....